

FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
unter der Redaktion von
Dr. W. Kleber
Professor an der Humboldt-Universität Berlin

39. Band
(Jahrgang 1961)
Heft 2

Mit Tafel 7—16 sowie 55 Abbildungen und 9 Tabellen im Text und auf 14 Beilagen



STUTTGART 1961
E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(NÄGELE u. OBERMILLER)

Fortschr. Miner.	39	2	I—X, 187—362	Stuttgart, September 1961
------------------	----	---	--------------	---------------------------

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallchemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1961 auf DM 20.— (für Studenten auf DM 10.—) festgesetzt worden. DMG-Mitglieder, die auch der Sektion für Kristallkunde angehören, zahlen einen zusätzlichen Beitrag von DM 3.— (Studenten DM 1.50). — Nur-Mitglieder der Sektion für Kristallkunde (Jahresbeitrag DM 3.—, für Studenten DM 1.50) erhalten die „Fortschritte“ nicht.

Konten der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V., Sitz Bonn:

Postscheckkonto Nr. 4081 Stuttgart

Bankkonto Nr. 16 400 bei der Deutschen Bank, Filiale Stuttgart

Für Mitglieder in der DDR (DM der Deutschen Notenbank)

Konto Nr. 943 413 bei der Deutschen Notenbank, Jena.

Abhandlungen

Erweiterung der Kristallformenlehre

Von

I. I. SCHAFRANOVSKY, Leningrad

Mit 10 Abbildungen im Text und auf 1 Beilage

Bei der Beschreibung komplizierter Kristallformen (skelettförmige Bildungen, Induktionsflächen, gesetzmäßige Verwachsungen) stoßen wir sofort auf einige Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten sind dadurch bedingt, daß die existierende Formenlehre nur die konvexen Kristallpolyeder mit ebenen Flächen erfaßt. Die äußere Tracht solcher Kristalle wird bekanntlich mit Hilfe der 47 einfachen Formen beschrieben, deren Darstellung in allen Lehrbüchern der Elementarkristallographie angeführt ist. (Die einfache Form stellt die Gesamtheit der Kristallflächen dar, die untereinander durch die Symmetrieelemente verbunden sind.)

Wie steht es nun mit der Beschreibung solcher Kristallbildungen, die keine gut ausgeprägte Polyederform haben? Wie soll man zum Beispiel Kristalle in Gestalt der Schneesternchen beschreiben? Können wir uns auf rein wörtliche Bezeichnungen beschränken, wie es die Gelehrten des 18. Jahrhunderts taten?

Betrachten wir aufmerksam das in Abb. 1 dargestellte Schneeflockchen. Wir sehen darin charakteristische Verdickungen an den Zweigenden, die mit den Ecken des Kristalles zusammenfallen. Alle diese Verdickungen sind untereinander durch die allgemeine Symmetrie des Schneekristalls verbunden. Somit existieren außer den einfachen Flächenformen, die man bis jetzt kennzeichnet, noch einfache Eckenformen — d. h. die Gesamtheit der Kristallecken, die untereinander durch die Symmetrie des Kristalls verbunden sind. Wenden wir uns wieder dem Schneesternchen in Abb. 1 zu. Es besteht aus Verzweigungen sich überkreuzender, streng gesetzmäßig und symmetrisch angeordneter gerader Linien (Kanten). Somit erkennt man an den Kristallen auch einige Kantenformen — d. h. die Gesamtheiten der Kristallkanten, die untereinander durch die Symmetrie des Kristalls verbunden sind. Folglich ist es nötig, außer den einfachen Flächenformen neue Begriffe über einfache Ecken- und Kantenformen in die Kristallographie einzuführen.

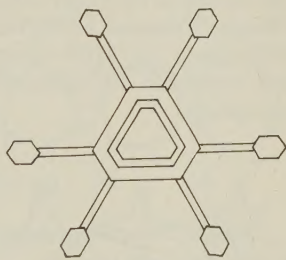


Abb. 1. Schneekristall.

Bei der Beschreibung von Kristallskeletten, Zwillingsverwachsungen und dgl. muß man auch die geometrischen Abarten der gewöhnlichen Flächenformen, wie Flächenbündel und Polyeder mit einspringenden Winkeln, in Betracht ziehen. Gegenwärtig ist die Ableitung all dieser Formen abgeschlossen.

Hier wollen wir die erhaltenen Resultate zusammenfassen und sie in einer kurzen Übersicht mit entsprechenden Schlußfolgerungen darstellen.

Bevor wir auf diese Übersicht eingehen, müssen wir noch den Begriff von positiven und negativen Kristallformen erläutern.

Die Form eines reellen Kristallpolyeders, vom Standpunkte seiner materiellen Substanz, kann sich entweder als ein mit starrer Materie ausgefülltes Polyeder (positiver Kristall) oder als Hohlkörperpolyeder in der Umgebung eines starren materiellen Mittels (negativer Kristall) erweisen. Das Gesagte bezieht sich auch auf die einzelnen einfachen Formen. Sie können an konvexen Flächen gewöhnlicher Kristalle (positive Formen) und an konkaven Flächen negativer Kristalle, Induktionsflächen, Ätzfiguren, Wachstumsipyramiden usw. (negative Formen) vorliegen. Positive und negative Bildungen finden sich sowohl an Flächen- als auch an Ecken- und Kantenformen. Wohlbekannt sind die negativen Eckformen als Vertiefungen an den Kristallecken oder die negativen Kantenformen als Rinnen an den Kanten (Resultate einer teilweisen Auflösung oder des Skelettwachstums). Ausgezeichnete Beispiele solcher Formen an Diamantkristallen sind in dem bekannten Atlas von V. GOLDSCHMIDT und A. E. FERSMAN dargestellt [1].

Unter Berücksichtigung aller dieser subtilen Erscheinungen und Ergänzungen haben wir die geometrisch verschiedenen Ecken-, Kanten- und Flächenformen abgeleitet. Für die Ecken- und Kantenformen wurden die ebenen und räumlichen Figuren deduziert. Als Grundlage für die Ableitung ebener Formen wurden die zehn Klassen der ebenen kristallographischen Symmetrie verwendet.

Die Ableitung räumlicher Formen beruhte auf den zweiunddreißig Kristallklassen. Die gesuchten Formen ergaben sich durch die Darstellung verschiedenartig angeordneter Punkte (Eckpunkte), Strecken (Kanten) und Ebenen (Flächen) bezüglich der Symmetrieelemente und deren weitere Vervielfachung mit Hilfe dieser Elemente. Als Ergebnisse solcher Ableitungen sind weiterhin die Gesamtheiten positiver (+) und negativer (—) Formen angegeben.

1. Ebene Eckenformen

$$9 (+) + 9 (—) = 18 \quad (\text{Abb. 2}).$$

Reelle Beispiele solcher Formen stellen bei Schneeflocken Verdickungen an den Zweigenden dar.

2. Räumliche Eckenformen

$$47 (+) + 47 (—) = 94.$$

Zur Darstellung dieser Formen können gnomostereographische Projektionen der 47 gewöhnlichen einfachen Flächenformen dienen. Der Unter-

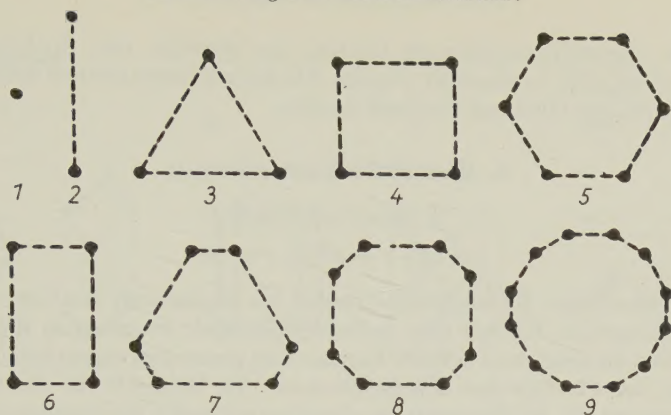


Abb. 2. 9 ebene Eckenformen.

schied besteht nur darin, daß die Punkte der Projektion in diesem Fall nicht die Normalen zu den Flächen, sondern die Eckpunkte der Kristalle darstellen. In der „Stereochemie“ von P. NIGGLI sind die räumlichen Darstellungen aller derartigen Punktgesamtheiten wiedergegeben [2].

Reelle Beispiele positiver Eckenformen als Anwachsungen an den Ecken der Kristalle sind in der mineralogischen Literatur wohl bekannt.

Negative Eckpunktformen sind an Diamantkristallen sehr gut ausgeprägt.

3. Ebene Kantenformen

$$27 (+) + 27 (-) = 54$$

(Abb. 3).

Wie schon erwähnt, sind gerade solche Formen häufig an mikrokristallinen Bildungen vorhanden. Daher kann die Abb. 3 eine Hilfsrolle in der mikrochemischen Analyse spielen. Die ebenen Kantenformen sind besonders charakteristisch für Schneeflocken.

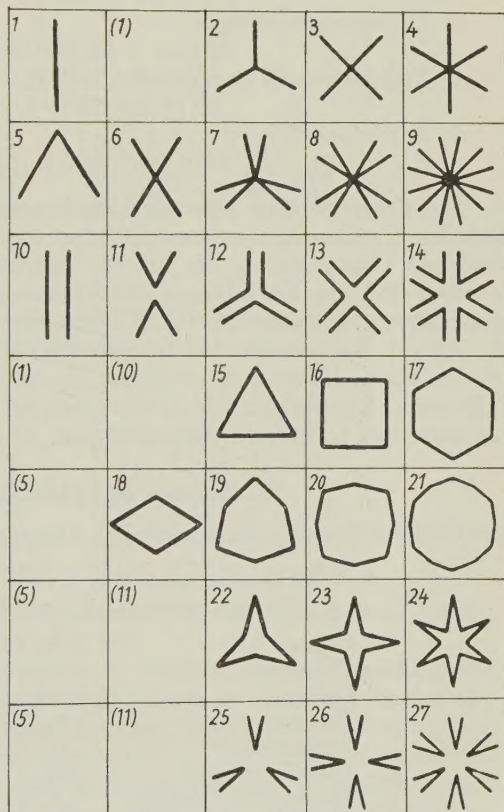


Abb. 3. 27 ebene Kantenformen.

Negative ebene Kantenformen können als Systeme von Spaltrissen an tafeligen Kristallen beobachtet werden. Als Beispiel dazu können Schlag- und Druckfiguren am Glimmer erwähnt werden.

4. Räumliche Kantenformen

A. Kantenbündel

$$47 (+) + 47 (-) = 94.$$

Die räumlichen Kantenbündel stellen die Gesamtheit der sich in einem Punkt kreuzenden Kanten dar. Selbstverständlich entsprechen die stereographischen Projektionen solcher Formen den gnomostereographischen Projektionen der 47 einfachen Flächenformen. Als Beispiele für die Kantenbündel können die Abbildungen der dreidimensionalen sternartigen Skelettkristalle dienen.

B. Karkassekantenformen

- a) Triklines, monoklines und rhombisches System (Abb. 4)

$$18 (+) + 18 (-) = 36.$$

- b) Tetragonales System

$$52 (+) + 52 (-) = 104.$$

- c) Trigonales und hexagonales System

$$90 (+) + 90 (-) = 180.$$

- d) Kubisches System

$$143 (+) + 143 (-) = 286.$$

Die Gesamtsumme aller Karkassekantenformen beträgt 606. Zu den einfachen Karkassekantenformen gehören die durch Symmetrieelemente verbundenen Gesamtheiten, die an der Oberfläche der Kristallpolyeder angeordnet sind. Die Abbildungen der Karkassekantenformen sind in unseren gemeinsamen Arbeiten mit V. J. MICHEEV und S. GENDELEV angeführt [3], [4], [5]. Als vorzügliches Beispiel solcher Formen sind die Streifungen auf den Kristallflächen zu erwähnen. Es ist hervorzuheben, daß wir es im Falle reeller Streifungen sowohl mit positiven (gewölbte „Walzen“) als auch mit negativen („Rinnen“) Kantenformen zu tun haben.

5. Abarten der Flächenformen

(gewöhnliche Formen, Flächenbündel, Abarten mit einspringenden Winkeln)

A. Flächenformen der niedrig- und mittersymmetrischen Kristallsysteme*

Pedion:	$1 (+) + 1 (-) = 2$	
Pinakoide:	$1 (+) + 1 (-) = 2$	
Diöder:	$1 (+) + 1 (-) = 2$	
Prismen:	$24 (+) + 24 (-) = 48$	(Abb. 5)
Pyramiden:	$17 (+) + 17 (-) = 34$	(Abb. 6)
Doppelpyramiden:	$68 (+) + 68 (-) = 136$	(Abb. 6, 7)
Rhombische Tetraeder:	$8 (+) + 8 (-) = 16$	

*) Wegen der Formennamen vgl. [11].

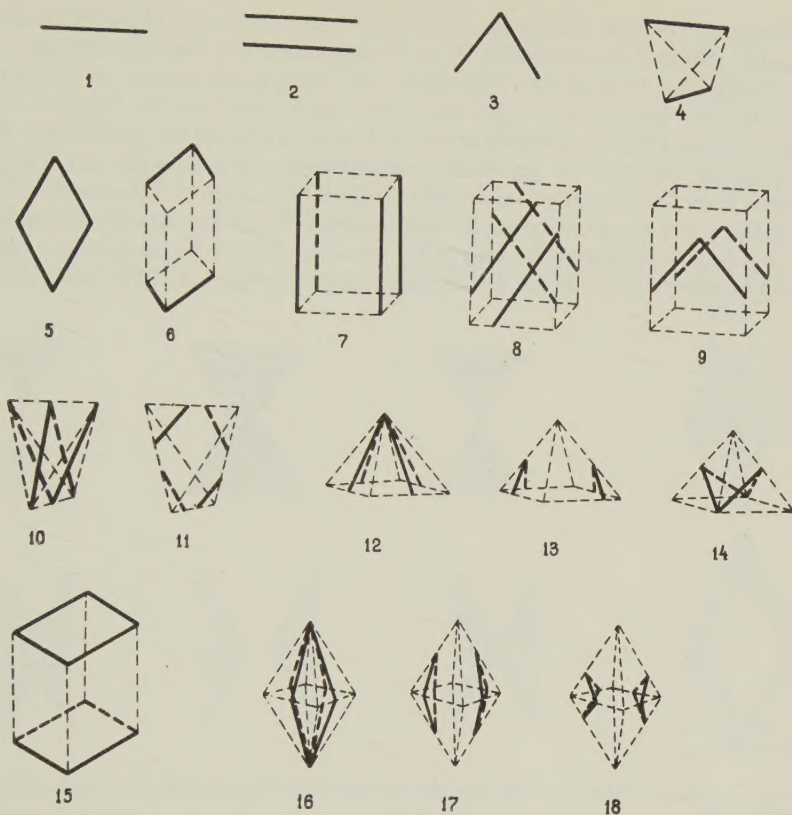


Abb. 4. 18 räumliche Karkassekantenformen für das trikline, monokline und rhombische System.

Tetragonale Tetraeder:	$8 (+) + 8 (-) = 16$
Rhomboeder:	$8 (+) + 8 (-) = 16$
Trigonale Skalenoeder:	$12 (+) + 12 (-) = 24$
Tetragonale Skalenoeder:	$12 (+) + 12 (-) = 24$
Trigonale Trapezoeder:	$12 (+) + 12 (-) = 24$
Tetragonale Trapezoeder:	$12 (+) + 12 (-) = 24$
Hexagonale Trapezoeder:	$12 (+) + 12 (-) = 24$

Die Gesamtsumme aller Flächenformen für die niedrig- und mittelsymmetrischen Kristallsysteme beträgt 392.

Die Ableitung verschiedener Arten der Flächenformen für die Kristalle niedrig- und mittelsymmetrischer Kristallsysteme ist elementar einfach [6]. So zum Beispiel erhält man die verschiedenen Prismenarten von Schnitten, die senkrecht zu den Hauptachsen liegen (Abb. 5). Um sich die entsprechenden räumlichen Modelle vorzustellen, muß man entlang der in Abb. 5 dargestellten Linien die Flächenebenen, die senkrecht zur Zeichenebene liegen, projizieren. Von Abb. 5 ausgehend ist es leicht, solche Schnitte, die senkrecht

zur Haupt- (Vertikal-)Achse der Pyramide und der Doppelpyramide liegen, zu finden. Diese Schnitte sind in Abb. 6 dargestellt. Um eine Vorstellung von der räumlichen Gestalt der Pyramide und Doppelpyramiden zu erhalten, muß man die Punkte über und unter den Mittelpunkten der Umrisse auftragen und die Flächen, die sich in diesen Punkten schneiden, projizieren. Für die Doppelpyramiden ist die Frage komplizierter, da man auch ihre Längsschnitte in Betracht ziehen muß (Abb. 7). Bei Abb. 6 und 7 können ebenfalls die Abarten der rhombischen und tetragonalen Tetraeder, des Rhomboeders und der beiden Skalenoeder abgeleitet werden. Solche Formen sind besonders charakteristisch für die Zwillingsthroughwachungen und Skelettformen.

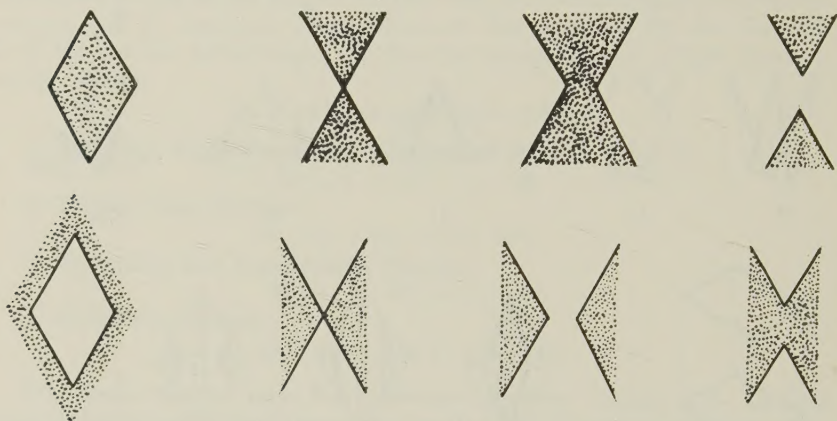


Abb. 7. Längsschnitte der Dipyramiden parallel der Hauptachse (Vertikalachse).

B. Abarten der Flächenformen des kubischen Systems

Die Ableitung einfacher Formenarten mit einspringenden Winkeln des kubischen Systems ist mit einer Reihe von Schwierigkeiten verbunden [7]. Hier ist man genötigt, konsequent alle möglichen Fälle konkaver Bereiche an Ecken, Kanten und Flächen der gegebenen einfachen Form heranzuziehen. Solche konkaven Bereiche müssen durch Ebenen, die parallel den Flächen der Ausgangsform liegen, begrenzt sein (alle diese Ebenen müssen, wie die Flächen einer einfachen Form, untereinander durch die Symmetrieelemente verbunden sein). Die einfache Ausgangsform ist in die Bestandteile ihrer hemiedrischen und tetratoedrischen Formen desselben Symmetriesystems oder in einfache Formen des niedrigsymmetrischen Kristallsystems zu zerlegen. Um die endgültige Form mit einspringenden Winkeln zu erhalten, muß man die Flächen dieser zusammengesetzten Formen einzeln entwickeln, indem man sie ineinanderstellt.

Bei der Ableitung dieser Abarten muß man ebenfalls berücksichtigen, daß jede der zusammengesetzten Formen ihrerseits für die niedrig-symmetrischen Systeme entsprechende Abarten bilden kann. Es ist unmöglich, alle diese Abarten für jeden Fall anzuführen. Im Zusammenhang damit muß man

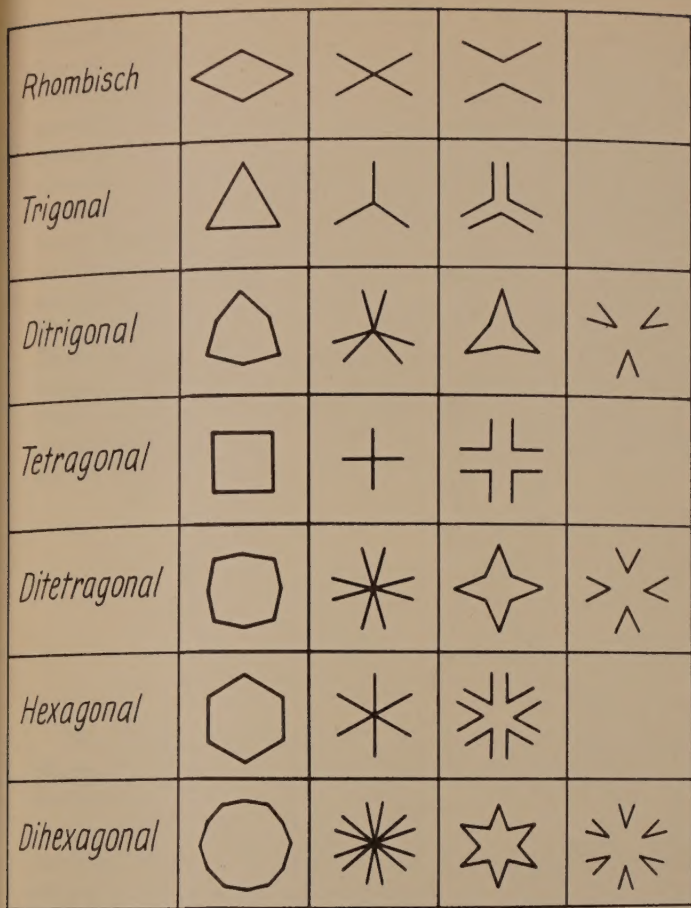


Abb. 5. Verschiedenartigkeiten der Prismen. Querschnitte senkrecht zur Hauptachse (Vertikalachse).

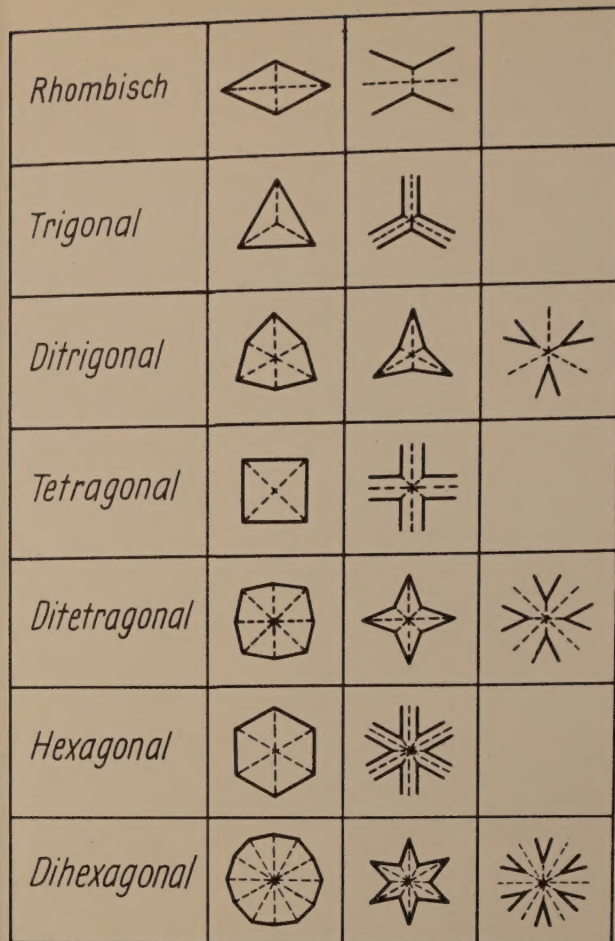


Abb. 6. Verschiedenartigkeiten der Pyramiden und Dipyramiden.

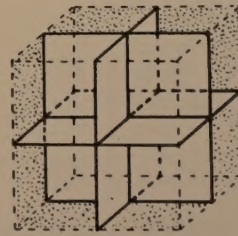
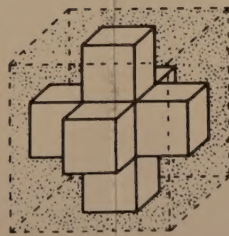
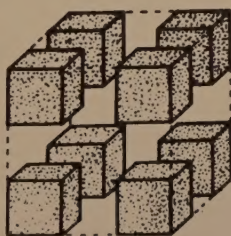
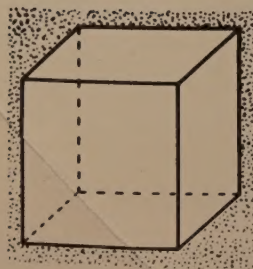
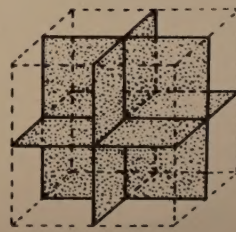
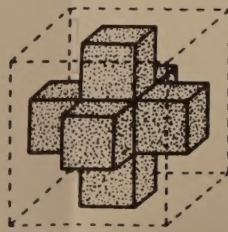
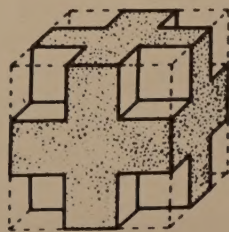
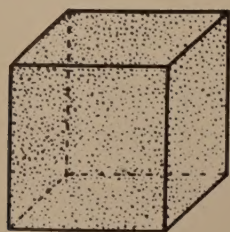
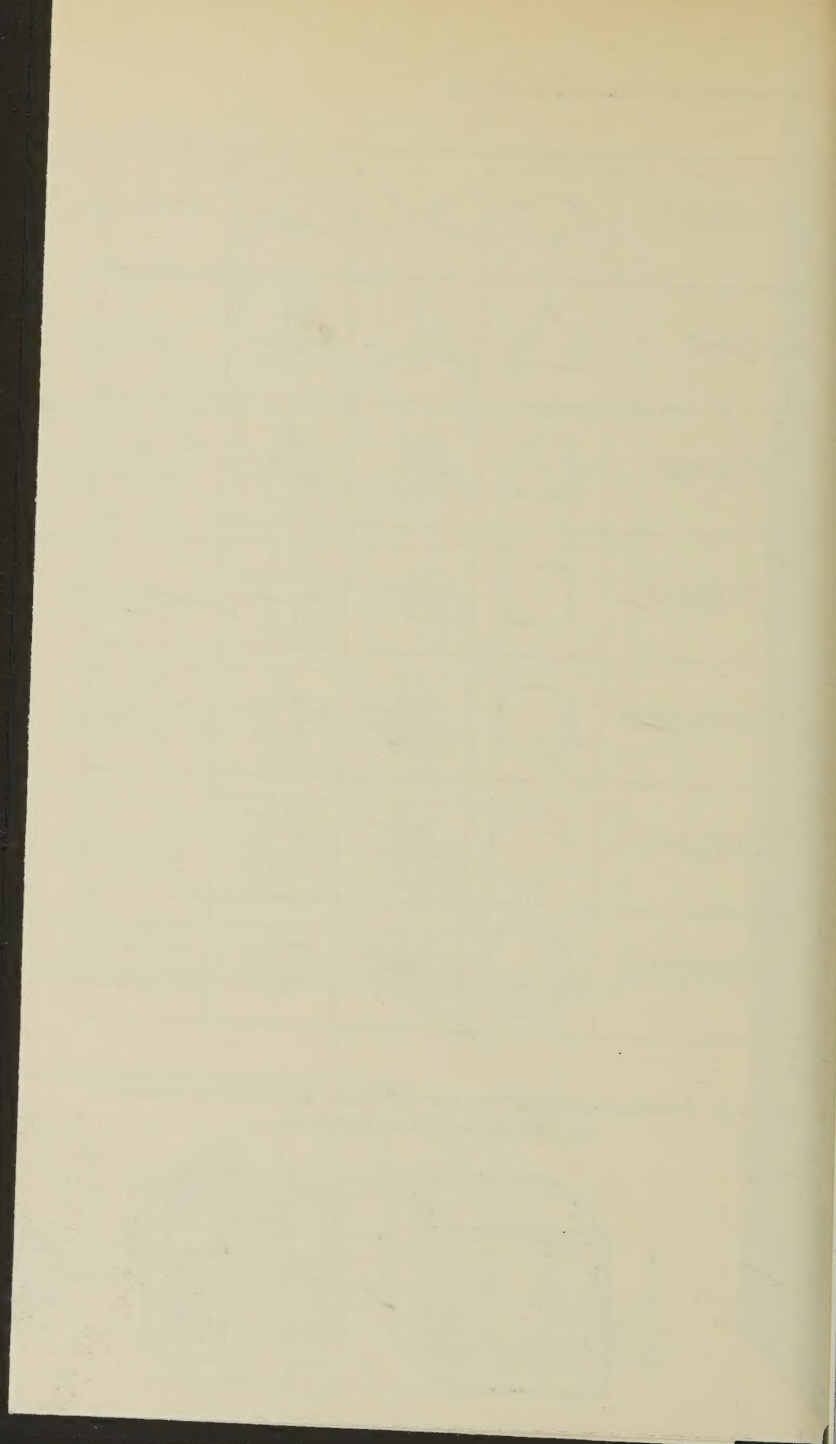


Abb. 8. 8 Flächenverschiedenartigkeiten des Würfels.



berücksichtigen, daß in den weiterhin angeführten Zahlen für die kubischen Formen mehrfach unter einer Nummer nicht irgend eine Abart der einfachen Form, sondern eine ganze Reihe verwandter Abarten (Abarten zusammengesetzter Doppelpyramiden, zusammengesetzter Rhomboeder usw.) angeführt ist. Wir geben nur die Zahlen für die Abarten der holoedrischen Formen des kubischen Kristallsystems an. Die entsprechenden hemiedrischen und tetraoedrischen Abarten werden aus den holoedrischen Formen einfach durch Weglassen eines Teiles der Flächen, entsprechend den Forderungen der Symmetrie, abgeleitet. Dabei erhält man die Abarten der vier Formen der gemeinsamen Formen $\{hkl\}$ — des Hexatetraeders, Didodekaeders, Pentagon-Trioktaeders und Pentagon-Tritetraeders aus den Abarten des Hexaoktaeders. Die Abarten des Tetraeders werden aus dem Oktaeder, der Pentagon-Dodekaeder aus dem Tetrahexaeder, der Tetragon-Tritetraeder aus dem Trigon-Trioktaeder und der Trigon-Tritetraeder aus dem Tetragon-Trioktaeder abgeleitet. Aus dem Dargelegten ist verständlich, warum wir uns nur auf die holoedrischen Formen beschränken.

Würfel:	$4 (+) + 4 (-) = 8$	(Abb. 8)
Oktaeder:	$7 (+) + 7 (-) = 14$	
Rhombododekaeder:	$9 (+) + 9 (-) = 18$	
Tetrahexaeder:	$15 (+) + 15 (-) = 30$	
Trigon-Trioktaeder:	$13 (+) + 13 (-) = 26$	
Tetragon-Trioktaeder:	$16 (+) + 16 (-) = 32$	
Hexaoktaeder:	$23 (+) + 23 (-) = 46$	

Die Abarten der Flächenformen mit einspringenden Winkeln sind für die genaue Charakteristik der Wachstumsskelettformen und der Zwillingdurchwachungen wichtig.

In der bekannten Monographie von A. KNOPF (1867) wird eine Reihe von Skelettformen angeführt, die der Verfasser in Gegenwart von Beimengungen erhalten hat. Die komplizierten Formen entsprechen den von uns abgeleiteten Abarten kubischer Formen mit einspringenden Winkeln [8].

Besonders vorteilhaft sind die verschiedenartigen Flächenformen mit einspringenden Winkeln für die Beschreibung der Gesamtformen der Zwillinge.

Betrachten wir beispielsweise den Durchwachsungszwilling zweier Hämatitrhomboeder nach (0001) mit der Verwachsungsebene (10 $\bar{1}$ 0) (Abb. 9). Zur Charakteristik der Zwillinge wollen wir die bichromatische Symmetrie unter Verwendung der Antisymmetrieelemente von A. V. SCHUBNIKOV diskutieren [9]. H. CURIEN und Y. LE CORRE empfehlen 1. die Symmetrie der gegenseitigen Orientierung der beiden Individuen im Zwilling und 2. die bichromatische Symmetrie des ganzen Zwillingeinzeln zu bezeichnen [10].

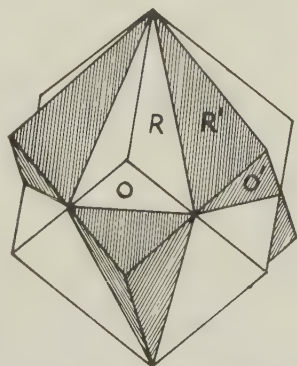


Abb. 9. Durchwachsungszwilling des Hämatits nach (0001).

In unserem Falle haben wir:

$$1. \ 3 \frac{2}{m} (C L_3 \ 3 L_2 \ 3 P).$$

$$2. \ \frac{6'}{m'} \frac{2}{m} \frac{2'}{m'} \text{ (d. h. } C L_6 \ 6 L_2 \ 7 P, \text{ wo } L_6, \text{ die drei zweizähligen Achsen, die drei vertikalen Symmetrieebenen und die horizontale Symmetrieebene in Antisymmetrieelemente verwandelt sind).}$$

Somit haben wir es mit einer dihexagonal-dipyramidalen Gestalt der bichromatischen Symmetrie zu tun. Um eine vollständige Vorstellung von der Gestalt der Zwillinge zu erhalten, muß man ihre Form beschreiben. Dabei sind die Flächenformabarten mit einspringenden Winkeln heranzuziehen. Man kann sich leicht überzeugen, daß alle R- und R'-Flächen insgesamt eine „dihexagonale Doppelpyramide“ mit einem Querschnitt von der Form eines dihexagonalen Sternes bilden (Abb. 6). Die Flächen 0 und 0' ergeben eine „hexagonale Doppelpyramide“ mit einem normalen hexagonalen Schnitt, aber mit einem Längsschnitt in der Gestalt einer Sanduhr. Die oben angeführten Symmetrie- und Antisymmetrieelemente veranschaulichen

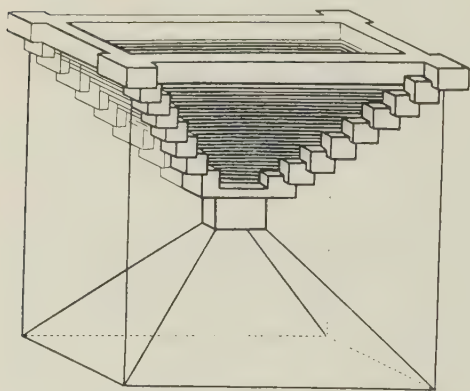


Abb. 10. Übergänge zwischen Ecken-, Kanten- und Flächenformen am NaCl-Kristall (A. KNOPP).

deutlich, wie diese Flächen in bezug auf ihre Farbenzusammenstellung (d. h. bezüglich ihrer Zugehörigkeit zu den zusammengesetzten Zwillingsindividuen) charakterisiert werden [11].

Zum Schluß ist zu bemerken, daß zwischen den Ecken-, Kanten- und Flächenformen Übergänge existieren. In der oben erwähnten Monographie von A. KNOPP ist eine interessante Zeichnung angeführt, welche die gegenseitigen Übergänge zuerst von den Kantenformen und schließlich zu den Flächenformen an Steinsalzkristallen zeigt (Abb. 10).

Literatur

- [1.] FERSMAN, A. & GOLDSCHMIDT, V.: Der Diamant. Heidelberg 1911.
- [2.] NIGGLI, P.: Grundlagen der Stereochemie. Basel 1945.
- [3.] МИХЕЕВ, В. J. & ШАФРАНОВСКИЙ, I. I.: Kantenformen der Kristalle. I. (В. И. Михеев и И. И. Шафрановский. Рёберные формы кристаллов. I): Минералогический сборник Львовского Университета No. 9, 1955.
- [4.] — — Kantenformen der Kristalle. II. (В. И. Михеев и И. И. Шафрановский. Рёберные формы кристаллов. II). Сборник „Кристаллография“. 1, 5, 1956.

- [5.] SCHAFRANOVSKY, I. I. & GENDELEV, S. S.: Eckpunktformen, Kantenformen und Flächenformen der Kristalle. (И. И. Шафрановский и С. Ш. Генделев. Вершинные, рёберные и гранные формы кристаллов). Минералогический сборник Львовского Университета No. 12, 1958.
- [6.] SCHAFRANOVSKY, I. I.: Verschiedene Flächenformen der Kristalle. I. (И. И. Шафрановский. Геометрические разновидности гранных форм для кристаллов I.). „Kristallografiya“ 4, 3, 1959.
- [7.] — Verschiedene Flächenformen der Kristalle. II. (И. И. Шафрановский. Геометрические разновидности гранных форм для кристаллов. II.) Kristallografiya, 4, 4, 1959.
- [8.] KNOPF, A.: Molekularstruktur und Wachstum der Kristalle. 1867.
- [9.] ШУБНИКОВ, А. В.: Symmetrie und Antisymmetrie der Endfiguren. (А. В. Шубников. Симметрия и антисимметрия конечных фигур). Изд. Акад. Наук СССР. 1951.
- [10.] CURIE, H. & LE CORRE, Y.: Notations des macles à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov. — Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 81, No. 4—6.
- [11.] KLEBER, W.: Einführung in die Kristallographie. 4. Aufl. Berlin 1960.

Bemerkungen über eine neue Klassifikation der Mineralien

Von

IVAN KOSTOV, Sofia

Mit 5 Abbildungen im Text und auf 1 Beilage

„To change is always seeming fickleness. But not to change with the advance of science is worst, it is persistence in error.“

J. D. DANA, 1850

Die meisten gegenwärtigen Klassifikationen der Mineralien, deren Anfänge wir in den Systemen von WERNER, BERZELIUS, GMELIN, NAUMANN, HAUSMANN, DANA u. a. finden, sind, wie bekannt, kristallchemisch, wobei man aber die neuen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen berücksichtigt. Die sogenannten genetischen Klassifikationen sind zweifellos unzweckmäßig, da hier nicht die Mineralien systematisiert werden, sondern die Prozesse, unter welchen sich letztere bilden. Aber auch in den heutigen kristallchemischen Klassifikationen sind beträchtliche Unzweckmäßigkeiten vorhanden. Als G. ROSE im Jahre 1852 die Vorteile der kristallchemischen Klassifikation hervorhob, meinte er den Zusammenhang zwischen dem Chemismus und der Morphologie der Mineralien. Beim größten Teil der gegenwärtigen kristallchemischen Klassifikationen geht man in analoger Weise vom Zusammenhang zwischen Chemismus und Struktur der entsprechenden Mineralien aus, die in kristallchemischen Formel-Typen ausgedrückt sind wie auch in Typen chemischer Bindungen. Dieser Art sind die Klassifikationen von STRUNZ (1927), von den amerikanischen Autoren PALACHE-BERMAN-FRONDEL (die umgearbeitete Systematik von DANA — 1944 und 1945), BETECHTIN (1950), MACHATSCHKI (1953), POWARENNICH (1956), BARSANOV (1959) und vieler anderer. Diese Klassifikationen zerfallen eigentlich in zwei Hauptgruppen: Bei der einen wird der kristallchemische Formeltyp der Mineralien als grundlegendes Klassifikationsmerkmal in Betracht gezogen, und bei der anderen wird der Nachdruck auf die Typen der chemischen Bindung gelegt. Beide haben aber wesentliche Unzulänglichkeiten, die mit der unzweckmäßigen Gruppierung von Mineralien mit verschiedenen Eigenschaften und verschiedener Genese in Verbindung stehen.

Folgende Beispiele sollen das Gesagte veranschaulichen, ohne daß auf eine eingehende Analyse dieser kristallchemischen Klassifikationen eingegangen wird.

Eine der in letzter Zeit vorgelegten Klassifikationen der Mineralien ist die von BARSANOV (1959). Dieser Verfasser klassifiziert die Mineralien, indem er an erster Stelle die chemischen Bindungen in Betracht zieht, wobei er sich dem Schema, das von W. KLEBER (1950) vorgelegt wurde, nähert. BARSANOV unterscheidet folgende vier Typen von Mineralien: (a) mit Atom-

(teilweise ionenartigen) Gittern mit metallischen oder homöopolaren Bindungen; (b) mit Gittern mit vorwiegend homöopolaren (weniger heteropolaren) Bindungen; (c) mit typischen Ionengittern ohne Komplexionen in der Struktur; (d) mit Ionengittern mit Komplexanionen. Zum ersten Typ rechnet er die Klasse der Elemente und intermetallischen Verbindungen, zum zweiten die Klasse der Sulfide, Arsenide, Antimonide, Selenide, Telluride, Chloride (mit Bromiden und Jodiden) und Fluoride, zum dritten die Klasse der Oxyde, zum vierten die Klasse der Niobotantalate, Silikate und Alumosilikate, Borate, Phosphate, Arsenate, Vanadate, Sulfate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Carbonate und Nitrate.

Der Hauptmangel dieser Art von Schema kommt daher, daß der größte Teil der Mineralien gemischte Bindungen aufweist. Die weitere Unterteilung der Klassifikation vollzieht sich in Unterklassen nach Typen von Kristallstrukturen, in deren Rahmen sich die entsprechenden Gruppen formen. Diese Unterteilung entspricht vollständig der allgemeinen Tendenz auch der übrigen Klassifikationen. Diese Tendenz, möge sie auch noch so wichtig sein, ist vom mineralogischen Standpunkt aus unzweckmäßig, da nicht nur der Natur nicht entsprechende Gruppen entstehen, sondern auch Gruppen von Mineralien mit grundsätzlich verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften — trotz ihrer gleichen oder analogen Kristallstruktur. So sind z. B. in der Klassifikation von BARSANOV der Graphit und der Diamant, der Beryll und der Cordierit in verschiedenen Gruppen vertreten; die Gruppen des Sphalerits und des Wurtzits werden als ein (sphaleriter) Typ betrachtet, es werden aber in einer Gruppe Mineralien wie Cassiterit mit Pyrolusit, Olivin mit Willemit usw. zusammengefaßt. Zweckmäßigerweise ist aber die Gruppe des Pyromorphits von der Gruppe des Apatits getrennt, abgesehen davon, daß dies irgendwie im Widerspruch mit dem allgemein angewandten Prinzip der Einteilung steht.

Solche Unvollkommenheiten sind auch in den anderen kristallchemischen Klassifikationen vorhanden, die nach dem Typ der Systematik von STRUNZ (1957) aufgebaut sind. STRUNZ z. B. handelt richtig, indem er Graphit und Diamant in einer Gruppe zusammenfaßt, aber er weicht von diesem Prinzip ab, indem er den Calcit vom Aragonit und den Wurtzit vom Sphalerit trennt. Unrichtig wurden die isotypen Mineralarten Oldhamit und Alabandin mit Bleiglanz, Hauerit mit Pyrit usw. zusammengestellt. Unzweckmäßig werden weiter Sassolin und Quarz bei den Oxyden eingereiht; ihre natürlichen Plätze sind aber in der Klasse der Borate und Silikate. An solchen Mängeln leidet auch die Klassifikation der amerikanischen Autoren, bei der ein einheitliches Prinzip in der Systematisierung der Mineralien nicht bemerkt werden kann.

POWARENNICH versucht ein einheitliches Prinzip bei der Systematisierung der Mineralien anzuwenden. Als solches wählt er das strukturelle Prinzip, indem er entsprechende Unterklassen mit Vertretern koordinations-, gerüst-, insel-, ketten- und schichtenartiger Struktur unterscheidet. Obwohl das Prinzip vom kristallgeometrischen Standpunkt aus geeignet und übersichtlich ist, gelangt man in solch einem Schema, wie auch in den anderen Klassifikationen, doch wieder zu einer unnatürlichen Gruppierung der Mineralien. Auch in der Klassifikation von POWARENNICH ist der Graphit vom

Diamant getrennt, der Rutil vom Anatas und Brookit, der Disthen vom Andalusit und Sillimanit usw.; zusammengestellt sind Mineralien wie Phenakit mit Willemit, Rutil mit Pyrolusit, Plattnerit und Zinnstein usw. POWARENICH aber erfaßt als Mineralien nur die gut kristallisierten Naturprodukte, während er die sogenannten kolloidalen Mineralien, einschließlich der metamikten Mineralien, die in der Klassifikation von BARSANOV und den anderen Autoren zu den mineralischen Mischungen gezählt sind, zweckmäßigerweise außerhalb des Klassifikationsschemas läßt.

Für die richtige Systematisierung der Mineralien ist zweifellos die Definition von Bedeutung, die dem Begriff „Mineralart“ gegeben wird. Die verschiedenen Verfasser verleihen diesem Begriff unterschiedlichen Inhalt, aber vom streng mineralogischen Standpunkt aus kann für Mineralart eine jede kristallchemisch homogene Natursubstanz betrachtet werden, deren Form, Bestand und Eigenschaften sich in Grenzen ändern können, die von den Eigentümlichkeiten ihrer Kristallstruktur und von den Bedingungen, unter welchen sie kristallisiert, bestimmt sind. Diese Definition entspricht auch gut dem Begriff „Mineral“, wobei sie gleichzeitig die realen Objekte der mineralogischen Forschungen — die Mineralindividuen — charakterisiert.

Indem wir diese Definition vor Augen haben, können wir uns nur der Meinung von БОКЖИ anschließen, der in einer Arbeit, die die Prinzipien der Klassifikation der chemischen Verbindungen einschließlich der Mineralien behandelt, schreibt: „... Die Aufgabe der Systematik in der Mineralogie geht darauf zurück, die charakteristischen Eigenschaften der Mineralien und ihre Gruppierung nach diesen Eigenschaften zu erforschen, welche allgemein für diese oder jene Menge von Mineralien sind ... Je natürlicher ein System ist, desto größer ist die Zahl der wichtigsten Merkmale der Mineralien, auf denen es beruht. So wird auch der Zusammenhang unter den Gattungsgruppen von Arten oder einzelnen Arten leichter festgestellt ... Indem wir diese oder jene Klassen oder Unterklassen von Mineralien absondern, dürfen wir uns nicht nur nach den formellen Merkmalen ihrer Zusammensetzung richten, sondern müssen auch die Verbreitung in der Natur von diesen oder jenen Gruppen von Mineralien in Erwägung ziehen“ (1956).

Analogen Überlegungen folgend, wurde im Jahre 1952 eine Klassifikation der Sulfidmineralien entwickelt, die nicht nur auf der Kristallchemie der Mineralien beruht, sondern auch auf der Geochemie ihrer Bestandteile (KOSTOV). Dieses geochemisch-kristallchemische Prinzip wurde später für eine allgemeine Systematisierung auch der übrigen Mineralien (KOSTOV, 1954) und für eine Detaillierung der Klasse der Oxydmineralien (KOSTOV, 1956) angewendet. Es stellte sich heraus, daß die Anwendung eines solchen geochemisch-kristallchemischen Prinzips weit zweckmäßiger ist als das bisher angewandte rein kristallchemische, da man so natürlichere Gruppen von Mineralien erhält, die mit ähnlichem oder verwandtem Chemismus isotyp bis homöotyp sind oder verschiedenartige (heterotype) Kristallstrukturen haben.

In diesem Aufsatz werden gewisse Verbesserungen des so vorgelegten Klassifikationsschemas vorgenommen, wie auch einige Überlegungen über die Klassifikation der Silikatmineralien angestellt.

Der grundlegende Entwicklungsgang des Klassifikationsschemas ist: Klasse \rightarrow Assoziation \rightarrow Gruppe \rightarrow Art. In Anbetracht dessen, daß der größte Teil der Mineralien Ionenverbindungen darstellt, ist die Anwendung ihres anionischen Bestandteils für die Einteilung in Klassen vollständig logisch. GMELIN schreibt richtig schon im Jahre 1825: „... Bei jeder Verbindung kann der eine Stoff mehr als chemisch formendes, der andere mehr als chemisch geformtes Prinzip angesehen werden, d. h., der eine drückt dem andern, der gleichsam nur als Grundlage dient, bestimmte, sowohl physikalische als chemische Charaktere auf. So sind die nichtmetallischen Stoffe im Verhältnis zu den metallischen als formende Principien anzusehen“ (s. VON KOBELL, 1864, S. 345).

Logischerweise erhält man so die Reihenfolge, die in Abb. 1 dargestellt ist. Im Fall, daß diese Reihenfolge eingehalten wird, ist ein Übergang von Mineralien mit metallischem oder homöopolarem Bindungstyp zu solchen mit isodesmischem, mesodesmischem und schließlich mit anisodesmischem Charakter offenbar und gesetzmäßig. Dabei zeigen die Oxysalze eine gesetzmäßige Erhöhung des Ionenpotentials: $\text{SiO}_4 = 1,38$, $\text{BO}_3 = 1,12$, $\text{AsO}_4 = 1,02$, $\text{PO}_4 = 1,00$, $\text{CO}_3 = 0,78$, $\text{SO}_4 = 0,68$, $\text{NO}_3 = 0,39$ und $\text{JO}_3 = 0,28$.

Elemente

Sulfide

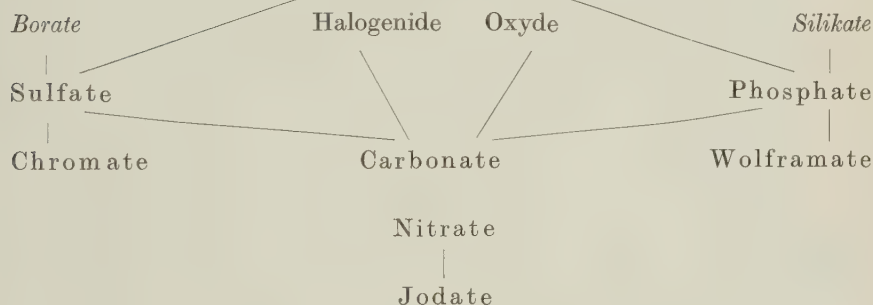


Abb. 1. Beziehungen zwischen den verschiedenen Mineralklassen: Fette Buchstaben = Metall- oder homöopolarer Typ; normale Schrift = isodesmische, kursiv = mesodesmische, gesperrt = anisodesmische Verbindungen.

Während man in den bisher bestehenden kristallchemischen Klassifikationen weiterhin den strukturellen Formel-Typ vor Augen hat, wird in der hier vorgelegten Klassifikation im voraus eine Abgrenzung der metallischen (kationischen) Assoziationen vorgenommen; so teilt man die Mineralien in passende Gruppen ein, die nicht nur nach ihren Eigenschaften, sondern auch geochemisch und paragenetisch verbunden sind. Das ist auch logisch, wenn man in Betracht zieht, daß nach dem anionischen Teil der kationische von erstrangiger Bedeutung für jede Ionenverbindung ist. Die Ableitung

der Metallassoziationen wird auf Grund der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Mineralien in den entsprechenden Klassen vollzogen, und zwar auf Grund des spezifischen Gewichts, der Härte und der Lichtbrechung, die die hauptsächlichsten und meist angewandten diagnostischen Merkmale sind. Man zieht auch die Größe der Ionenradien und die Elektro-negativität der Grundelemente des Bestandes der entsprechenden Mineralien und die Möglichkeiten für isomorphe Ersetzungen in Betracht, was in Abb. 2 veranschaulicht wird. Bei dieser Gegenüberstellung treten die metallischen Triaden hervor, die die Grundassoziationen in den verschiedenen Mineral-klassen charakterisieren, was aus Abb. 3 ersichtlich ist. Die rechte geo-chemische Reihe entspricht den Elementen mit einer ausgeprägten sul-phophilen (chalcophilen) Tendenz, wobei ein Übergang von arsenophiler zur thiophilen, selenophilen und tellurophilen Tendenz vorliegt. Die linke Reihe geht von Elementen mit ausgeprägter oxyphiler zu halogenophiler Tendenz über. Gesetzmäßig vergrößern sich auch die Ionenradien der entsprechenden Elemente dieser Reihen, wobei die allgemeine Tendenz der Migration dieser Elemente von hypogener zu supergener Umgebung hervortritt.

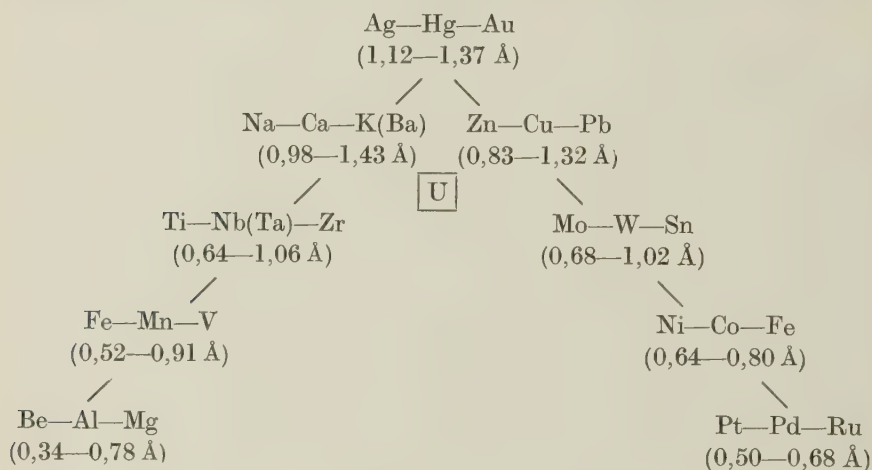


Abb. 3. Die wichtigsten geochemischen Triaden, welche die Metallassoziationen in der vorgelegten Klassifikation charakterisieren.

Die weitere Einteilung in Gruppen wird vollzogen, indem man die kristallchemisch verwandten Mineralien im Rahmen einer jeden Assoziation in Betracht zieht.

Auf diese Weise wird folgendes Klassifikationsschema erhalten:

- I. Klasse Elemente
 - A. Metalle
 - B. Sprödmetalle und Metalloide
 - C. Carbide, Nitride und Phosphide

- II. Klasse Sulfide und Sulfosalze
 - A. Intermetallische Verbindungen
 - B. Sulfide und analoge Verbindungen
 - 1. Metallisch
 - a) Pt—Pd—Ru Assoziation
 - b) Ni—Co—Fe Assoziation
 - c) Mo—W—Sn Assoziation
 - d) Zn—Cu—Pb Assoziation
 - e) Hg—Ag—Au Assoziation
 - 2. Semi-metallisch
 - 3. Oxysulfide
- III. Klasse Halogenide
 - A. Fluoride
 - B. Chloride, Bromide und Jodide
 - a) Fe—Mn—Mg Assoziation
 - b) Na—Ca—K Assoziation
 - c) Cu—Pb—Hg Assoziation
- IV. Klasse Oxyde
 - 1. Metallisch
 - a) Be—Al—Mg Assoziation
 - b) Fe—Mn—V Assoziation
 - c) Ti—Nb—Zr Assoziation
 - d) Zn—Cu—Pb (U) Assoziation
 - 2. Semi-metallisch und metalloidisch
- V. Klasse Silikate
 - A. Nesosilikate
 - a) Be—Al—Mg Assoziation
 - b) Ti—Nb—Zr Assoziation
 - c) Ca—Mn—Ba Assoziation
 - d) Zn—Cu—Pb (U) Assoziation
 - B. Inosilikate
 - C. Phyllosilikate
 - D. Tektosilikate
- VI. Klasse Borate
 - a) Be—Al—Mg Assoziation
 - b) Mg—Ca—Na Assoziation
 - c) Kupfer- und andere Borate
- VII. Klasse Phosphate, Arsenate und Vanadate
 - a) Be—Al—Mg Assoziation
 - b) Fe—Mn—Na Assoziation
 - c) Na—Ca—Ba Assoziation
 - d) Zn—Cu—Pb (U) Assoziation
- VIII. Klasse Wolframate und Molybdate
- IX. Klasse Sulfate, Selenate und Tellurate
 - a) Al—Mg—Fe Assoziation
 - b) Fe—Mn—Na Assoziation
 - c) Na—Ca—Ba Assoziation
 - d) Zn—Cu—Pb (U) Assoziation
- X. Klasse Chromate
- XI. Klasse Carbonate
 - a) Al—Mg—Fe Assoziation
 - b) Na—Ca—Ba Assoziation
 - c) Zn—Cu—Pb (U) Assoziation
- XII. Klasse Nitrate und Jodate

Wie wir sehen, kann man die einzelnen Assoziationen für die verschiedenen Klassen vergleichen, was besonders klar aus Abb. 4 für die Be—Al—Mg-Assoziationen ersichtlich ist. Letztere zeigt auch die allgemeine Tendenz der Veränderung der entsprechenden Eigenschaften der darin enthaltenen Mineralien.

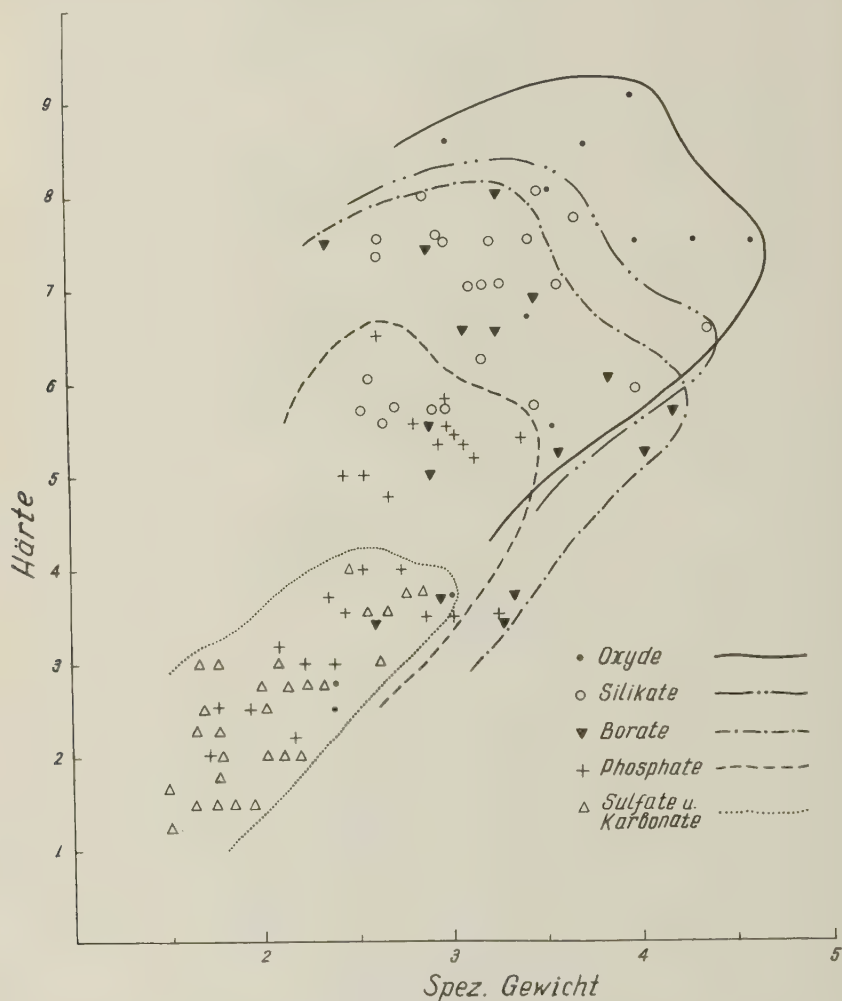


Abb. 4. Ableitung der Be—Al—Mg-Assoziation in verschiedenen Klassen.

Die Vorteile dieser Klassifikation treten bei der konkreten Untersuchung der paragenetischen Beziehungen, bei den physikalisch-chemischen Verhältnissen der Bildung und Widerstandsfähigkeit und bei den kristall-chemischen Besonderheiten der entsprechenden Mineralien hervor. Ein ausgezeichnetes Beispiel in dieser Hinsicht gibt die Gruppe des Korunds, die im

Einklang mit den oben geschilderten Prinzipien die Mineralien Korund, Diaspor, Böhmit und Hydrargillit einschließt; diese Mineralien sind in der Klassifikation von STRUNZ und in den anderen analogen kristallchemischen Klassifikationen in verschiedenen Gruppen angeführt. Diese Mineralien sind chemisch, physikalisch und genetisch eng verknüpft; in struktureller Hinsicht stellen sie ein sehr gutes Beispiel gesetzmäßiger Veränderung dar, was die Gruppe gründlicher charakterisiert, wobei man das formelle kristallstrukturelle Zueinanderstellen ihrer einzelnen Vertreter mit Mineralien wie Eisenglanz, Goethit, Lepidokrokit usw. vermeidet. In dieser Hinsicht handelt HELLNER prinzipiell richtig (1958), indem er die Komplexsulfide von der Struktur des Bleiglanzes ableitet; bei der Untergliederung der Klassifikation der Sulfide aber beruft sich auch dieser Verfasser formell nur auf das strukturelle Prinzip.

Die Silikatmineralien werden wegen des mesodesmischen Charakters gewöhnlich an erster Stelle in solche mit insel-, ketten-, schichten- und gerüstartigem Bau und danach in Gruppen eingeteilt. Der verschiedenartige Chemismus der Inselsilikate (Nesosilikate und Sorosilikate) gestattet ihre zusätzliche Einteilung in entsprechende Metallassoziationen, wie es in dem oben angeführten Klassifikationsschema der Fall ist, wobei es aber möglich ist, die Tektosilikate in der Be—Al—Mg-Assoziation, die Ketten- und Schichtensilikate teilweise in der letzteren, teilweise in der Ca—Mn—Ba-Assoziation oder in einer einzelnen Fe—Mg—Mn-Assoziation einzuschließen.

In den letzten Jahren wurde, dank der intensiven röntgenographischen Untersuchungen der Silikatmineralien, eine Reihe Siliziumsauerstoffmotive bestimmt, die zusätzlich zu den klassisch angeführten fast in jedem Lehrbuch für Mineralogie zu finden sind. Bisher wurden 23 solcher Siliziumsauerstoffradikale bestimmt, die in isolierte Gruppen (aus einem, zwei, drei, vier, fünf, sechs und zwölf Siliziumsauerstofftetraedern), unendliche (einzelne, verdoppelte oder verdreifachte) Ketten und Schichten eingeteilt werden, zusätzlich der unendlichen Raumgerüste mit verschiedenem Grad der Ersetzung von Silizium- durch Aluminium- oder seltener durch andere Atome. Einzigartig sind die isolierten Gruppen Si_5O_{16} beim Zunyit (BARKLAY KAMB, 1960); die Struktur dieses Minerals kann auch als tektosilikatisch mit unterbrochener räumlicher Gruppierung der Siliziumsauerstofftetraeder betrachtet werden.

Grundlegend für die Silikate sind die Gruppen SiO_4 und Si_2O_7 , aus deren Kondensierung man die unendlichen Siliziumsauerstoffgruppen erhält. Die Silikate mit hochkondensierten Anionen werden von LIEBAU (1957) und BELOV (1960) durch zwei-, drei-, fünf- und siebenmalige Vergrößerung der Periode der Identität der Grundketten abgeleitet, wie es auf Abb. 5 gezeigt ist, wobei man andererseits aus den einzelnen Ketten die verdoppelten Ketten, die Schichten oder die Gerüste erhält. Hier muß man auch die rohrartig gefalteten Schichtsilikate, die Solenosilikate, in Betracht ziehen; die Tendenz ist, sie als eine einzelne Unterteilung aufzufassen.

Bei so vielen Übergangstypen und beim Übergang von dem einen in das andere Siliziumsauerstoffradikal tritt die Frage auf, inwieweit es vom kristallchemischen Standpunkt aus zweckmäßig ist, bei der Klassifikation der

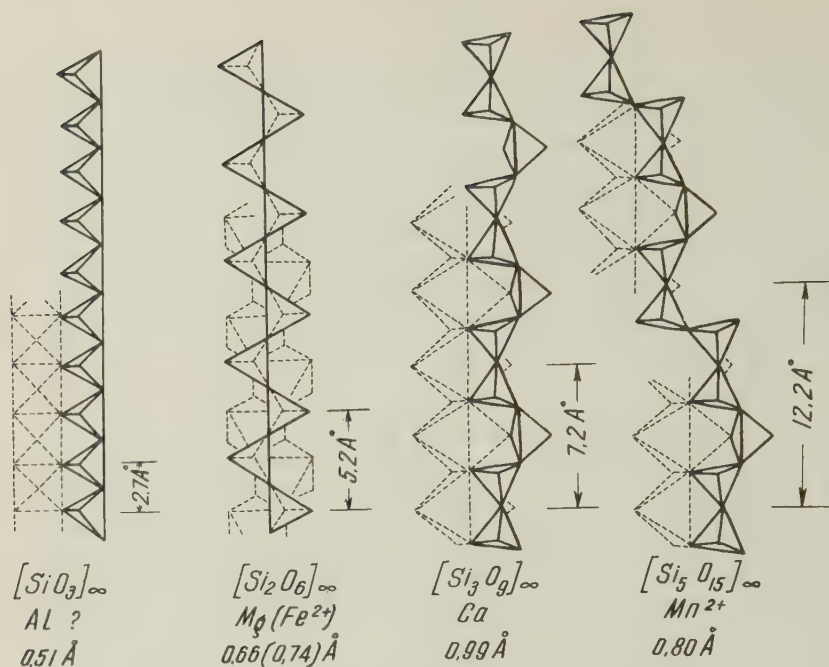


Abb. 5. Die Grundtypen von Siliziumsauerstoffketten.

Siliziummineralien die Betonung eben auf diese Radikale zu legen. Bei einer Reihe von Silikatmineralien spielen die Siliziumsauerstoffradikale, was ihre Kristallform, ihren Habitus und ihre Eigenschaften betrifft, keine wesentliche Rolle. Ein ausgezeichnetes Beispiel in dieser Hinsicht ist der Epidot, der in seiner Struktur einzelne und verdoppelte Siliziumsauerstoffgruppen aufweist; der Habitus seiner Kristalle aber und seine grundlegenden Eigenschaften werden von Ketten aus Aluminiumoktaedern bestimmt, die schichtartig parallel (001) verbunden sind. Charakteristisch in dieser Hinsicht ist auch der Euklas mit isolierten Gruppen SiO_4 , aber mit Pyroxen-Ketten BeO_4 und Reihen aus Aluminiumoktaedern. Beim Lovenit andererseits haben wir verdoppelte Siliziumsauerstofftetraeder, die Bänder mit schon komplizierter Kationzusammensetzung verbinden, welche aus Calcium-, Zirkonium-, Natrium- und Eisenoktaedern aufgebaut sind (SIMONOV und BELOV, 1960). Charakteristisch ist auch das Beispiel des Chloritoids, bei dem der Glimmertyp Si_4O_{10} von isolierten Gruppen SiO_4 ersetzt wird; hier bleibt der schichtenartige Bau der Struktur erhalten; er wird aber von den oktaedrisch koordinierten Kationen unterstrichen. BELOV schreibt darüber im Jahre 1959 mit vollem Recht: „Die architektonische Grundlage eines jeden Natursilikates stellt eine Gruppe (Motiv) mit anderen Kationen dar, an die sich das Motiv aus Siliziumsauerstofftetraedern nur anpaßt.“ Letzteres unterstreicht die Richtigkeit des Prinzips, das in dem hier vorgelegten Klassifikationsschema der Mineralien angewendet wurde.

Dieselben Überlegungen gelten unter anderem auch für die Boratmineralien, in deren Struktur hauptsächlich die Kationpolyeder für die Morphologie und Eigenschaften bestimmend sind. Deshalb müssen die Kationen im Klassifikationsgang gegenüber dem Strukturtyp und dem entsprechenden kristallchemischen Formeltyp vorrangig behandelt werden.

Das hier hervorgehobene geochemisch-kristallchemische Prinzip bei der Klassifikation der Mineralien ist rationell, nicht nur weil damit logischerweise die Mineralien in naturgetreue Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher Struktur eingeteilt werden, sondern weil auf diese Weise auch ein leichteres Suchen und Bestimmen der entsprechenden Mineralien ermöglicht wird.

Literatur

- BARCLAY KAMB, W. (1960): Acta Cryst. **13**, 15.
BARSANOV, G. P. (1959): Beitr. Miner. Mus., Akad. Wiss. USSR, No. 9, 3. [Russ.]
BELOV, N. V. (1960): Fortschr. Miner. **38**, 4.
— (1959): Miner. sbornik, Lwow, **13**, 23. [Russ.]
BETECHTIN, A. G. (1950): Mineralogie. [Russ.] Moskwa.
BOKJI, G. B. (1956): Geochemie No. 6, 73.
HELLNER, E. (1958): J. Geol. **66** (5).
KLEBER, W. (1950): Fortschr. Miner. **26**, 70.
KOBELL, FR. VON (1864): Geschichte der Mineralogie.
KOSTOV, I. (1952): Jb. Univ. Sofia **2**, 3. [Bulg.]
— (1954): Mem. All-Union Miner. Soc. No. 4, 328. [Russ.]
— (1956): Miner. sbornik. Lwow, **10**, 105. [Russ.]
LIEBAU, FR. (1957): Z. phys. Chem. **206**, 1—2, 73.
MACHATSCHKI, F. (1953): Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien.
PALACHE, CH., BERMAN, H. & FRONDEL, CL. (1944, 1951): The System of Mineralogy, New York. Vol. I and II.
POWARENNICH, A. S. (1956): Ber. Akad. Wiss., USSR, **12**, 91. [Russ.]
SIMONOV, V. I. & BELOV, N. V. (1960): Ber. Akad. Wiss., USSR, **130**, 6, 1333. [Russ.]
STRUNZ, H. (1957): Mineralogische Tabellen. Leipzig.
-

Antigorit

Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung

Von

GÜNTHER KUNZE

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt *)

Mit Tafel 7—16 sowie 40 Abbildungen und 9 Tabellen
im Text und auf 12 Beilagen

INHALT

	Seite
Einführung	208
I. Zur Überstrukturmannigfaltigkeit der antigoritischen Serpentine	209
1. Besonderheiten der Doppel-Halbwellenstruktur — Triklone Antigorite? ..	209
2. Zur Problematik der Krümmung der Antigoritwelle	214
3. Gestalt und „Quantelung“ der Antigoritwellen	220
a) Vorbetrachtung	221
b) Mittelwert des Schichtabstandes c	222
c) „Quantelungen“	222
d) FOURIER-Analyse der Wellengestalt	224
4. Beweis für die Unabhängigkeit der mittleren Krümmung von der nur annäherungsweise bestimmten Gestalt der Antigoritwelle	229
5. Rückblick und Vorschau	231
II. Die diskrete Überstrukturfolge der antigoritischen Serpentine und ihr Bildungsmechanismus	233
1. Diskrete Überperioden — experimentell	233
2. Zur Bildung der diskreten Überperiodenfolge	240
3. Kurzwellige Strukturen	248
4. „Andere“ Serpentinvarietäten	250
5. Strukturelle Vorstellungen zur Keimbildung des Antigorits	252
6. Strukturtheoretische Bilanz	255
III. Schwankungserscheinungen der Antigoritwellen	256
1. Die Antigoritwellen als „Versetzungswellen“ im Blickfeld des „in step“-Prinzips	256
a) Zur Auswahl der Überperioden A_m	256
b) Krümmungsschwingungen	262

*) Jetzt Institut für Metallkunde der Bergakademie Clausthal

	Seite
2. Schwankungsursachen und -grenzen	263
a) Thermodynamisches	263
b) Der p-, T-, c-Raum	265
c) Physikalische A_m -Schwankungen	266
d) Chemische A_m -Schwankungen	267
3. Schichtwellen mit statistischer Willkür	270
4. Strukturelle Unterschiede innerhalb der diskreten Überperiodenfolge	273
5. Höhere Überstrukturklassen	277
a) Erste Art der höheren Überstrukturklassen	277
b) Zweite Art der höheren Überstrukturklassen	279
6. Ansatzpunkte und experimentelle Erfordernisse für die weitere Serpentin- forschung	283
IV. Schwankende Überperioden und ihr Einfluß auf das Interferenzbild	284
1. Vorbetrachtung	284
2. Beugungstheorie	285
3. Springende Überperioden	295
V. Moiré-Muster in elektronenoptischen Antigorit-Aufnahmen	297
1. Zur geometrischen und wellenoptischen Bildentstehung	297
2. Historische Skizze	298
3. Zur Entstehung von Moiré-Mustern	299
a) Parallel-Moirés durch Doppelreflexion	299
b) Rotations-Moirés durch Doppelreflexion	300
c) Interpretation der Moiré-Muster mit dem reziproken Gitter	301
d) Bestimmung von Gitterkonstanten aus Streifen-Moirés	301
e) Andere Möglichkeiten	302
f) Spezielle Verhältnisse beim Antigorit	304
4. Modell-Moirés von gewellten, ungewellten und gestörten Gittern	311
5. Elektronenoptische Abbildungen verschiedener Antigorite	315
Zusammenfassung	317
Schrifttum	321
Tafelerklärungen	323

Einführung

Erst ein Jahrzehnt nach ARUJA [2], 1943/45, der im Antigorit die Existenz einer Überstruktur erkannte, wurde die Frage nach der Struktur dieses Minerals von ZUSSMAN [40] und unabhängig von ihm durch den Verfasser [20, 21, 22] erneut aufgeworfen. ZUSSMAN betrachtete bei der Entscheidung zwischen einer einseitig gerichteten Halbwellen- und einer sinusähnlichen Doppel-Halbwellen-Struktur am Beispiel des Antigorits von Mikonui auf dem Wege über „optical transforms“ die erstere Art als „to be structurally more plausible“, während der Verfasser zu dem Ergebnis kam, daß in diesem Antigorit — und auch in Antigoriten von der Burgumer Alpe, im (Kluft-)Faserantigorit vom Harz, im kompakten Faserantigorit von Krauth u. a. — eine sinusähnliche Doppel-Halbwellen-Struktur mit der Überperiode¹⁾ $A = 43,3 \pm 0,2 \text{ \AA} \sim 8,5 a_{\text{Si}_2\text{O}_5}$ -Perioden (= 17 Tetraederkantenlängen), den kristallinen Perioden $B = b = 9,23 \text{ \AA}$, $C = 7,27 \text{ \AA}$ und dem monoklinen Winkel $\beta = 91,6^\circ$ vorliegt. In diesen Mitteilungen wurde bereits im Hinblick auf die Linienlagen der (HOO) ¹⁾ eine „gleich gute“ Indizierbarkeit mit den Überperioden $A = 40,6$ und $43,3 \text{ \AA}$ festgestellt. Zwar führte eine Präzisierung der Messung zur Ausschaltung der ersten Überperiode bei den genannten Antigoriten; aber — und dies folgte auch aus eingehenden strukture geometrischen Überlegungen — es war damit zum ersten Male die Vermutung zum Ausdruck gebracht, daß eine ganze Folge von Antigoritvarianten mit verschiedenen Überperioden, die sich um ganze Vielfache von etwa $2,6 \text{ \AA}$ unterscheiden, existiert. Da das Zustandekommen der Doppel-Halbwellen-Struktur des Antigorits mit einer „Koinzidenzverdrängung“ der elektroneutralen Atomgruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ pro Überperiode verbunden ist, ließ sich ein strukture geometrischer Zusammenhang zwischen der Formel der Antigoritvarianten und der Länge der ihnen zugeordneten Überperioden herstellen [21, 22]. Es ergab sich dabei, wenn die Überperiode $A = A_m$ aus m Tetraedern der Si_2O_5 -Schicht²⁾ gebildet wird,

$$A_m \sim \frac{m}{2} \cdot a_{\text{Si}_2\text{O}_5} \quad \text{und}$$

$$S_m = m \cdot \{\text{Mg}_{3(1-1/m)}(\text{OH})_{1+3(1-2/m)}\text{Si}_2\text{O}_5\}.$$

Daß auf röntgenographischem Wege bisher nur die Überperiode $A = A_{17} = 43,3 \text{ \AA}$ gefunden wurde, mag darin zu suchen sein, daß einerseits der Antigorit meist nur submikroskopisch kleine geordnete Bereiche (größtenteils Bruchteile eines μ) und nur selten einmal einige 10^{-2} mm große Kriställchen

¹⁾ Dem Überstrukturecharakter der Antigorite tragen wir wie früher durch große Buchstaben für die kristallinen Perioden, (\mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C}), und für die MILLERSchen Indices, (HKL), Rechnung. Die Abmessungen der Grundbausteine des Antigorits (und des Chrysotils) mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ bezeichnen wir mit kleinen Buchstaben a , b , c und reservieren für diese kleinen Zellen, von denen keine kristalline Anordnung bekannt ist, das Symbol $\{hkl\}$.

²⁾ Es ist zweckmäßig, den Index von A auf die Si_2O_5 -Schicht zu beziehen: $A_m =$ Überperiode aus m Tetraedern.

aufweist, die sich für Einkristallaufnahmen eignen, und daß andererseits in den großen Kriställchen vorwiegend die Überperiode $A = A_{17}$ ausgebildet zu sein scheint.

Wir wollen versuchen, auf der Basis der exakten Strukturanalyse [20, 22] und mit Hilfe der aus Fourier-Synthesen gewonnenen Atomkoordinaten des Antigorits von Mikonui und der Burgumer Alpe die strukturellen Gesetzmäßigkeiten zu vertiefen. Insbesondere sollen durch eine Untersuchung der Krümmung der Antigoritschichten die Voraussetzungen für die Existenz einer diskreten Überperiodenfolge hervorge stellt und detailliert werden (Kap. I).

Die Existenz der Überperiodenfolge in Antigoriten verschiedener Herkunft und auch teilweise innerhalb einer einzigen Probe konnte schon 1957 durch eigene (unveröffentlichte) elektronenoptische Untersuchungen bestätigt werden; im gleichen Jahre brachten auch ZUSSMAN, BRINDLEY und COMER [41] den experimentellen Beweis hierfür. Die Anwendung des antigoritischen Bauprinzip auf „kurzwellige“ Schichten führt zu neuartigen, bisher unbekannten Strukturen (Kap. II).

Schwankende Bildungsparameter beeinflussen die Überperiodenfolge und verwischen die diskreten Längenunterschiede der Überperioden. Die Beziehungen zwischen der Überperiodenfolge und den Bildungsparametern gestatten Schlüsse über die Entstehungsbedingungen der Antigorite und Rückschlüsse geologischer Art (Kap. III).

„Statistisch springende Überperioden“ innerhalb eines Kristalles verweisen ebenfalls den diskreten Charakter der Überperiodenfolge, auch wenn sich die springenden Überperioden durch diskrete Längendifferenzen unterscheiden (Kap. IV).

In elektronenoptischen Moiré-Mustern spiegeln sich die Überperioden des Antigorits (als ABBESCHES Objekt mit großer Gitterkonstante) in Form von Streifensystemen wieder. Die Modifizierung der Moiré-Muster durch gekrümmte oder gewellte Netze gegenüber ungekrümmten läßt sich durch einfache Modelle veranschaulichen (Kap. V).

I. Zur Überstrukturmannigfaltigkeit der antigoritischen Serpentine

1. Besonderheiten der Doppel-Halbwellenstruktur — Trikline Antigorite ?

In früheren Mitteilungen über die gewellte Struktur des Antigorits [20, 21, 24] wurde gezeigt, daß beide Halbwellen, \frown und \smile , über Mg-Brücken aneinander gekoppelt sind und daß am mittleren Wendepunkt Q (Abb. 1) in der Si_2O_5 -Schicht an Stelle von (pseudohexagonalen) sechsgliedrigen Tetraederringen vier- und achthgliedrige liegen (Abb. 2a), während sonst auf der Halbwellen und auch an den äußeren Wendepunkten P und R nur sechsgliedrige Tetraederringe liegen. Auf diese Weise ließ sich das Netz der Mg-Atome mitsamt ihrer oktaedrischen Umgebung störungsfrei über alle Wendepunkte hinweg fortsetzen. Das Auftreten von nicht sechsgliedrigen

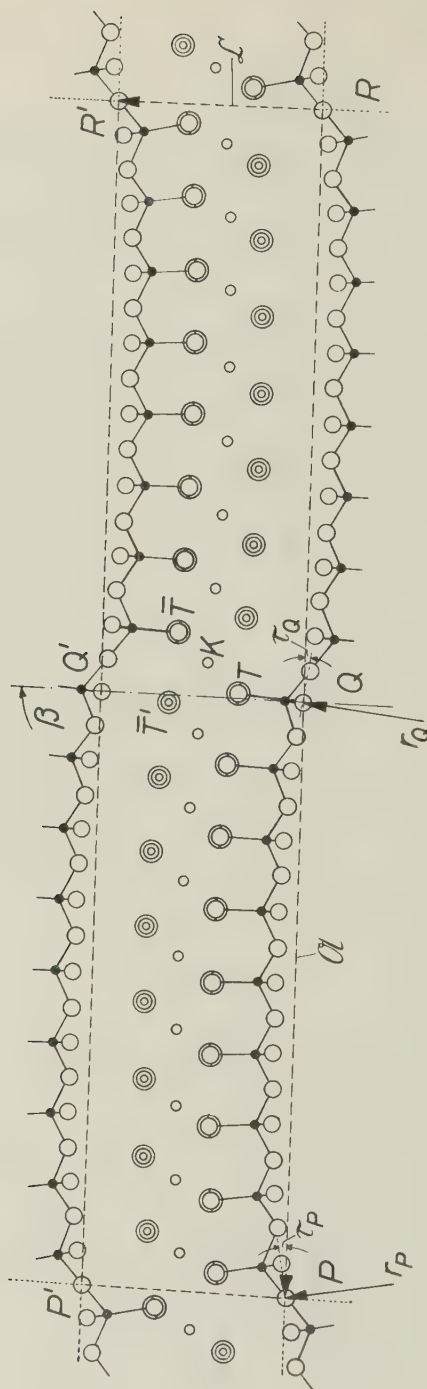


Abb. 1: Antigoritwelle

P, Q, R Wendepunkte; $\tau_P > \tau_Q$ Steigungswinkel; $r_P < r_Q$ den Steigungswinkeln zugeordnete scheinbare Krümmungsradien; K: Mg-Brücke zwischen zwei Halbwellen \sim und \smile ; σ Überperiode, σ Schichtperiode; β monokliner Winkel. 17 Tetraeder und 16 Oktaeder bilden bei „harmonischer Verknüpfung“ die Überzelle (-----); Atomlagen nach einer in [22] durchgeführten FOURIER-Synthese; Atombezeichnung wie in Abb. 2.

Tetraederringen gestattet einen „harmonischen“ Zusammentritt von 17 Tetraedern mit 16 Oktaedern und zeigt (wie zu erwarten), daß die Struktur bei aller Kompliziertheit der Wellung auf einem einfachen rationalen Bauprinzip basiert. Daß der Umklappmechanismus für die Tetraeder an den äußeren Wendepunkten P und R mit normalen Sechseringen funktioniert, beruht darauf, daß die Überperiode $A = A_m$ (mit $m = 17$) von 17 Tetraedern gebildet wird. Nicht für alle $m \neq 17$ ist der beschriebene harmonische Oktaederübergang möglich; es treten auch andere (neuartige) Koordinationspolyeder auf.

Wie man am mittleren Wendepunkt Q und fortlaufend in C-Richtung erkennt, ist durch die Tetraederumkehr und Mg-Überbrückung (K) eine intensive elektrostatische (bzw. gemischt elektrostatisch-homöopolare) Kopplung der gewellten Schichtpakete gewährleistet. Ähnlich ist es an den äußeren Wendepunkten P und R; hier handelt es sich um die Mg-Doppelbrücke K_1, K_2 von Abb. 2b. Bei den bekannten polaren Zweischichtmineralen sind nur VAN DER WAALS-Kräfte zwischen den Schichtpaketen tätig. Hierin ist auch der Grund zu suchen, daß am Antigorit keine Quellungserscheinungen wie bei den Tonmineralen, Uranglimmern usw. beobachtet werden, bei denen die Quellung i. a. auch reversibel verläuft.

Um eine einfache Diskussionsbasis für die folgenden Betrachtungen zu haben, sind in Abb. 2 zwei mit 0. und 1. Schicht bezeichnete übereinanderliegende Antigoritwellen von Abb. 1 jeweils in der Umgebung ihrer Wendepunkte P und Q auf die zugehörige Tangentialebene (ξ, η) projiziert³). Durch diese Entrollung (oder besser „Entwellung“) ist eine übersichtlichere Ebene Betrachtungsweise und ein leichter Vergleich mit anderen Schichtsilikaten ohne Krümmungserscheinungen ermöglicht. Die Strukturen der Abb. 2a und 2c haben dieselbe Seitenansicht wie in 2b (Blickrichtung $B = b$) und würden zu denselben Strukturamplituden (HOL) führen. Trotzdem sind beide Anordnungen wesentlich verschieden. 2a enthält bei q Vierer- und Achterringe und bei p Sechseringe von Tetraedern, während in 2c bei p Vierer- und Achterringe und am mittleren Wendepunkt bei q Sechseringe von Tetraedern liegen. In beiden Fällen ist sowohl bei p als auch bei q, wie durch punktierte Linien angedeutet, der harmonische Mg-Oktaederübergang möglich, den wir in früheren Mitteilungen als wesentliche Voraussetzung für eine definierte Überperiodenbildung angesprochen haben⁴). Beide Strukturen weisen ebenfalls dieselben Packungsmöglichkeiten auf; man erkennt, daß die 1. Schicht gegenüber der 0. um $\Delta \eta = \Delta y = 0, b/3, 2b/3 (= -b/3)$ translatiert liegen kann und daß infolgedessen die in [24] abgehandelten Fehlordnungserscheinungen in beiden Strukturen praktisch dieselben sein würden. Die dort beschriebene Wechselwirkung zwischen zwei Antigoritschichten, die in erster Linie durch die Mg-Brücken K und K_1 ,

³) Zur Vermeidung von Verwechslungen mit den Koordinaten (x, y, z) des Kristallraumes verwenden wir für die in die Tangentialebene entrollte Struktur griechische Buchstaben (ξ, η, ζ). Da η in der Krümmungsrichtung liegt, ist $\eta = y$. Einer Einführung von Zylinderkoordinaten bedarf es für alle folgenden Betrachtungen nicht. (ξ, η, ζ) sei ein orthogonales Dreibein.

⁴) Wir werden später zeigen, daß auch Übergänge mit weniger symmetrischen Koordinationspolyedern möglich sind.

K_2 in Abb. 2b (und durch eventuell zwischen beiden Schichten tätige H-Brücken) getragen wird, besteht auch für 2c unverändert. Es erhebt sich daher abermals die Frage nach der Eindeutigkeit der Antigorit-Struktur, hier nämlich, ob bei den früher eingehend untersuchten Antigoriten [20, 22, 24] außer der für allein möglich gehaltenen Struktur von Abb. 2a auch die von 2c vorliegen kann? Es genügt jedoch ein Blick, um diese Frage sofort zugunsten der Struktur von 2a zu entscheiden. Wir betrachten dazu die Verschiebungsvektoren $\mathbf{v} = (v_\xi, v_\eta, v_\zeta)$ zwischen zwei identischen Punkten der 0. und 1. Schicht: \mathbf{v}_Q zwischen Q und Q', \mathbf{v}_P zwischen P und P'. In Abb. 2a ist (unter Zuhilfenahme von 2b)

$$(1) \quad \mathbf{v}_Q = (-a/6, v_\eta, c_Q) \quad \mathbf{v}_P = (a/3, v_\eta, c_P),$$

worin $v_\eta = v_y$ wegen der dreifachen Packungsmöglichkeiten die Werte $v_y = 0, \pm b/3$ annehmen kann. Der erste dieses Wertetripels entspricht einem rechten Winkel: $\alpha = 90^\circ$ zwischen den Achsen $\mathfrak{B} = b$ und \mathfrak{C} . Für Abb. 2c folgt jedoch $v_y = b/2, b/2 \pm b/3$. Es gibt hier also für die Punkte Q und Q' bzw. P und P' keine gleiche y-Komponente mehr, was einem

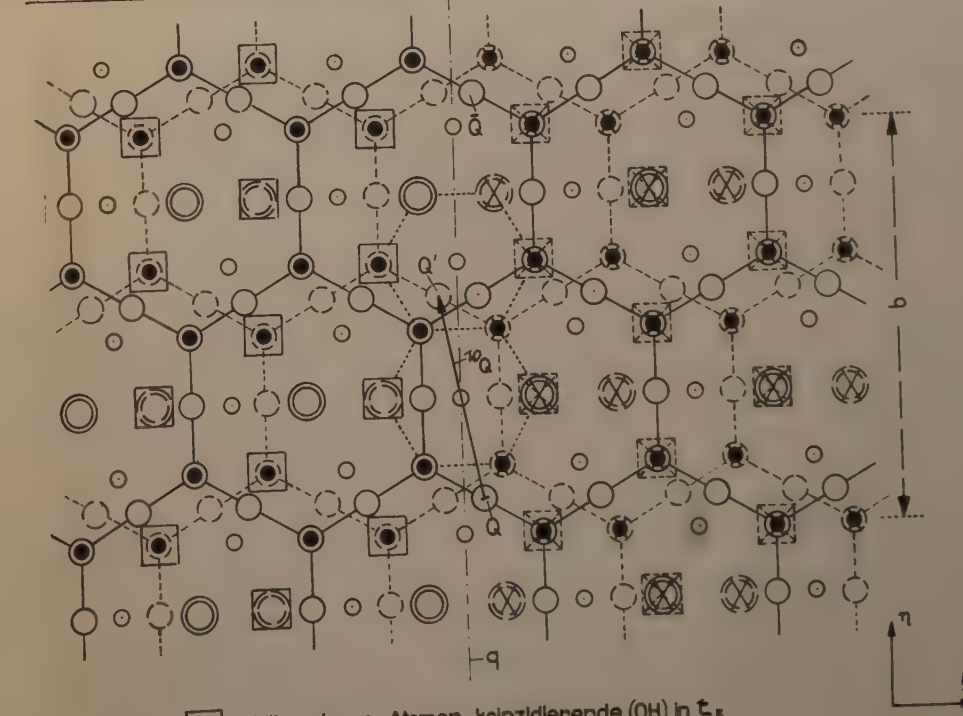
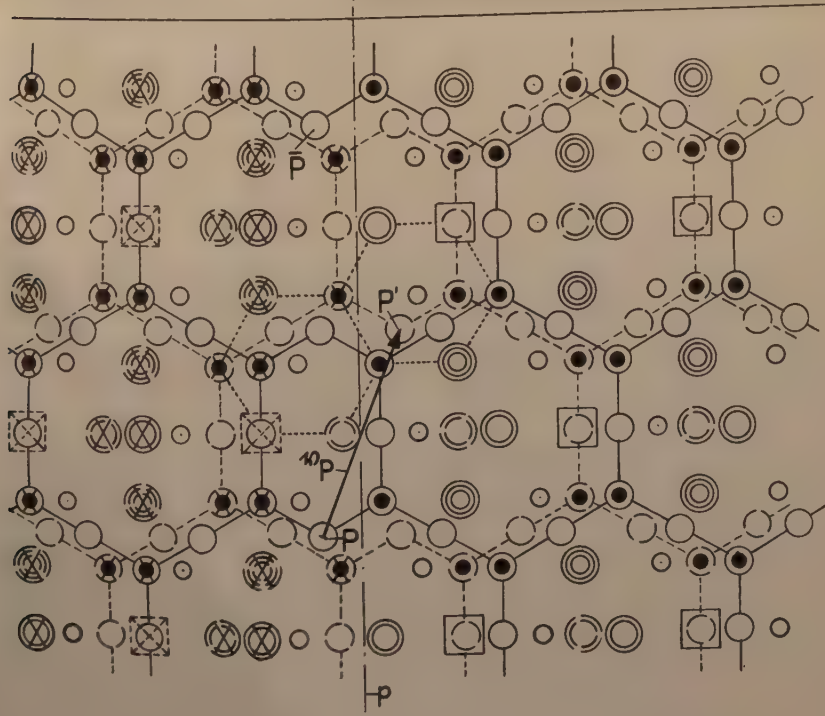
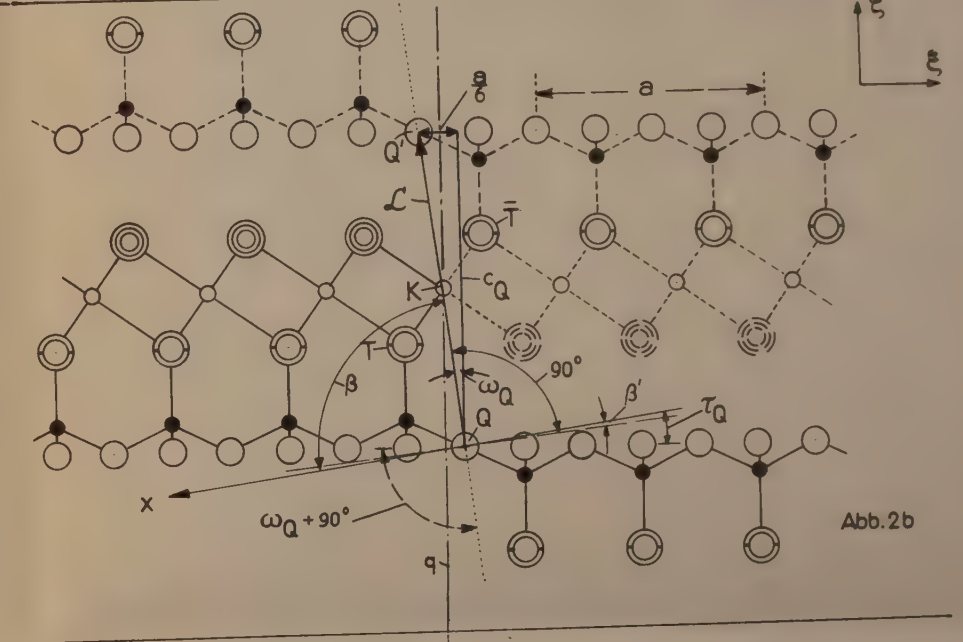
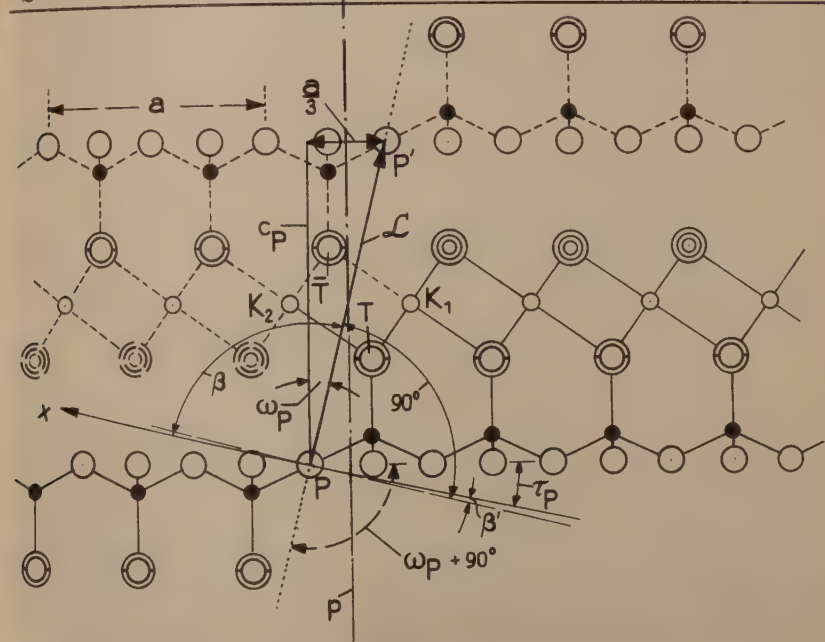
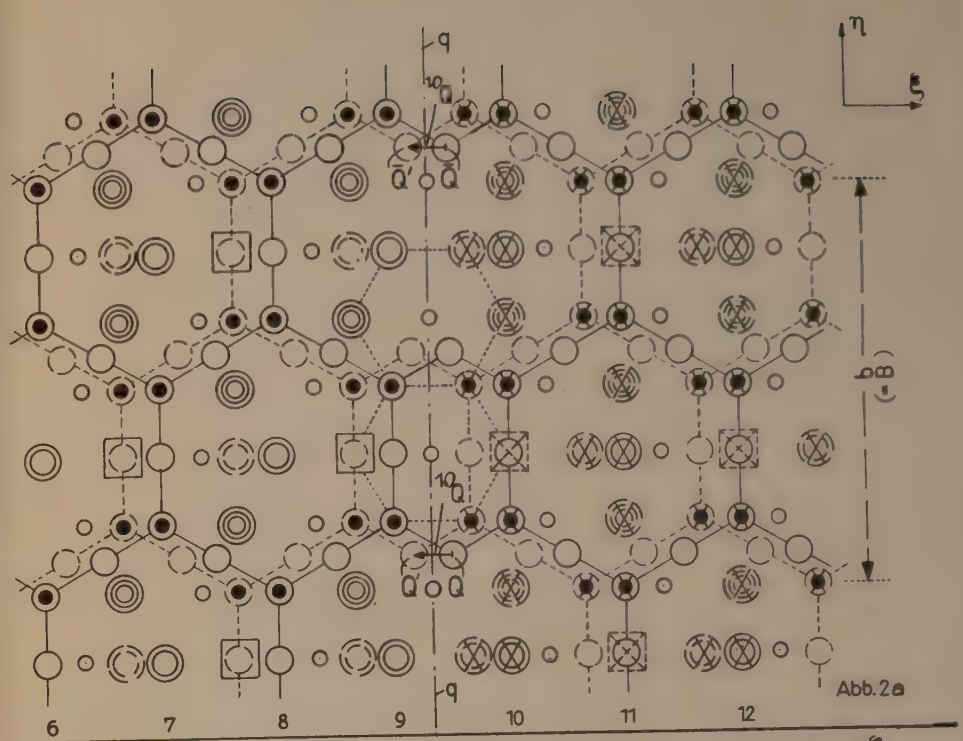
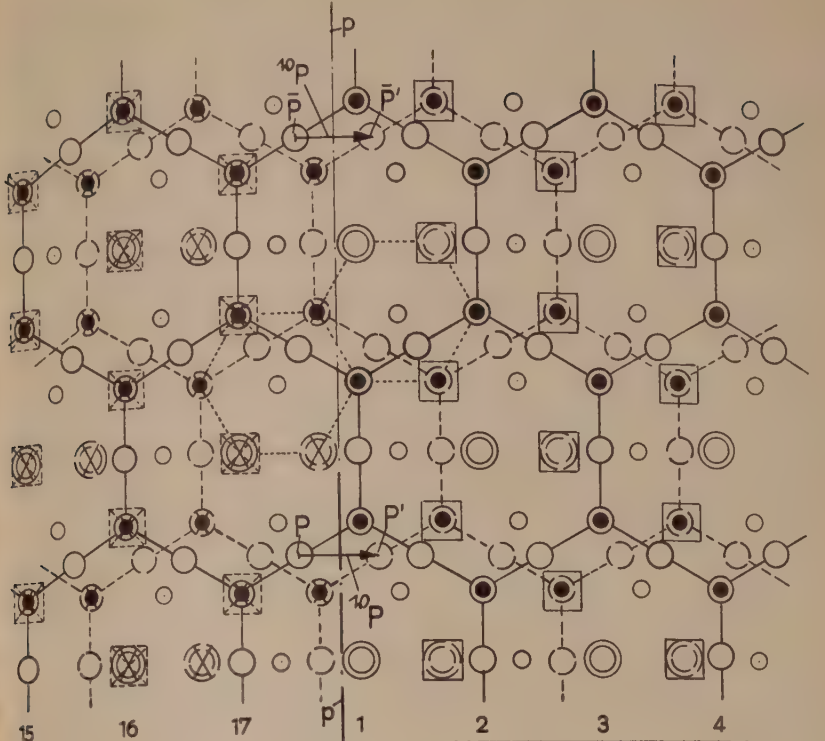
Winkel $\alpha \neq 90^\circ$ entspricht (speziell für $v_y = -b/6$ ist $\cos \alpha = \frac{b}{6} |\mathfrak{C}| = -\frac{9,23}{6}/7,27$ oder $(180^\circ - \alpha) = 77,77^\circ$, d. h. $\alpha = 102,23^\circ$). Die Struktur

von Abb. 2c ist daher triklin. Der Winkel γ zwischen \mathfrak{A} und \mathfrak{B} bleibt sowohl in 2a als auch in 2c ein rechter: $\gamma = 90^\circ$. In allen bisherigen experimentellen Untersuchungen gibt es keine Hinweise auf trikliner Antigorite der hier beschriebenen Art. Gitterenergetisch unterscheiden sie sich kaum von den monoklinen Antigoriten. Ebensowenig kennt man Strukturen mit doppelter Schichtperiode 2C, in denen von Schichtpaket zu Schichtpaket v_y zum Beispiel abwechselnd $+b/3$ und $-b/3$ ist, wodurch die trikliner Struktur von Abb. 2a als monokline ($\alpha = 90^\circ$) mit doppelter Elementarzelle beschreibbar ist. Bei stärkerer Wechselwirkung zwischen den Schichten oder über mehrere Schichten hinweg wären auf diesem Wege weitere Kombinationen

Abb. 2: Darstellung der gewellten Struktur $P \sim Q \sim R$ nach Entrollung. a) Monokliner Antigorit nach FOURIER-Synthese in [22]. Auf der Linie q (am mittleren Wendepunkt) liegen Tetraeder-Vierer- und Achterringe in der Si_2O_5 -Schicht, bei p Sechserringe. b) Projektion von a) und c) parallel $\eta (=y)$ auf die (010)-Ebene. K bzw. K_1, K_2 Mg-Brücke bzw. Mg-Doppelbrücke zwischen den Halbwellen $\dots \sim \sim \dots$. c) „Trikliner Antigorit“ bzw. monokliner Antigorit mit doppelter Schichtperiode 2C mit Sechserringen bei q und Vierer- und Achterringen bei p (Ringaustausch gegenüber a)).

Alle Projektionen sind aus Abb. 1 entstanden zu denken, indem man dort die Antigoritwelle in der Umgebung ihrer Wendepunkte P und Q in die jeweilige Tangentialebene (ξ, η) entrollt. (ξ, η) steht bei P senkrecht auf dem scheinbaren Radius r_P und bei Q senkrecht auf r_Q , während ζ parallel zu r_P bzw. r_Q liegt. (ξ, η, ζ) ist also ein orthogonales Dreiein, das sich beim Durchlaufen der Antigoritwelle wie die Tangentialebene mitdreht. a) und c) sind dann parallel r_P bzw. r_Q auf (ξ, η) projiziert, beide haben dieselbe „Seitenansicht“ b).

τ_P und τ_Q Steigungswinkel wie in Abb. 1; \mathbf{v}_P und \mathbf{v}_Q Verschiebungsvektoren zwischen zwei identischen Punkten der 0. und 1. Schicht; $\beta' = \beta - 90^\circ = 1,6^\circ$; ω_P und ω_Q Winkel zwischen \mathfrak{C} und senkrechtem Schichtabstand c_P und c_Q . Die Zahlenfolge 1, 2, ..., 17 am unteren Rand von a) numeriert die 17 Tetraeder der 0. Schicht längs der Überperiode \mathfrak{A} von Abb. 1.



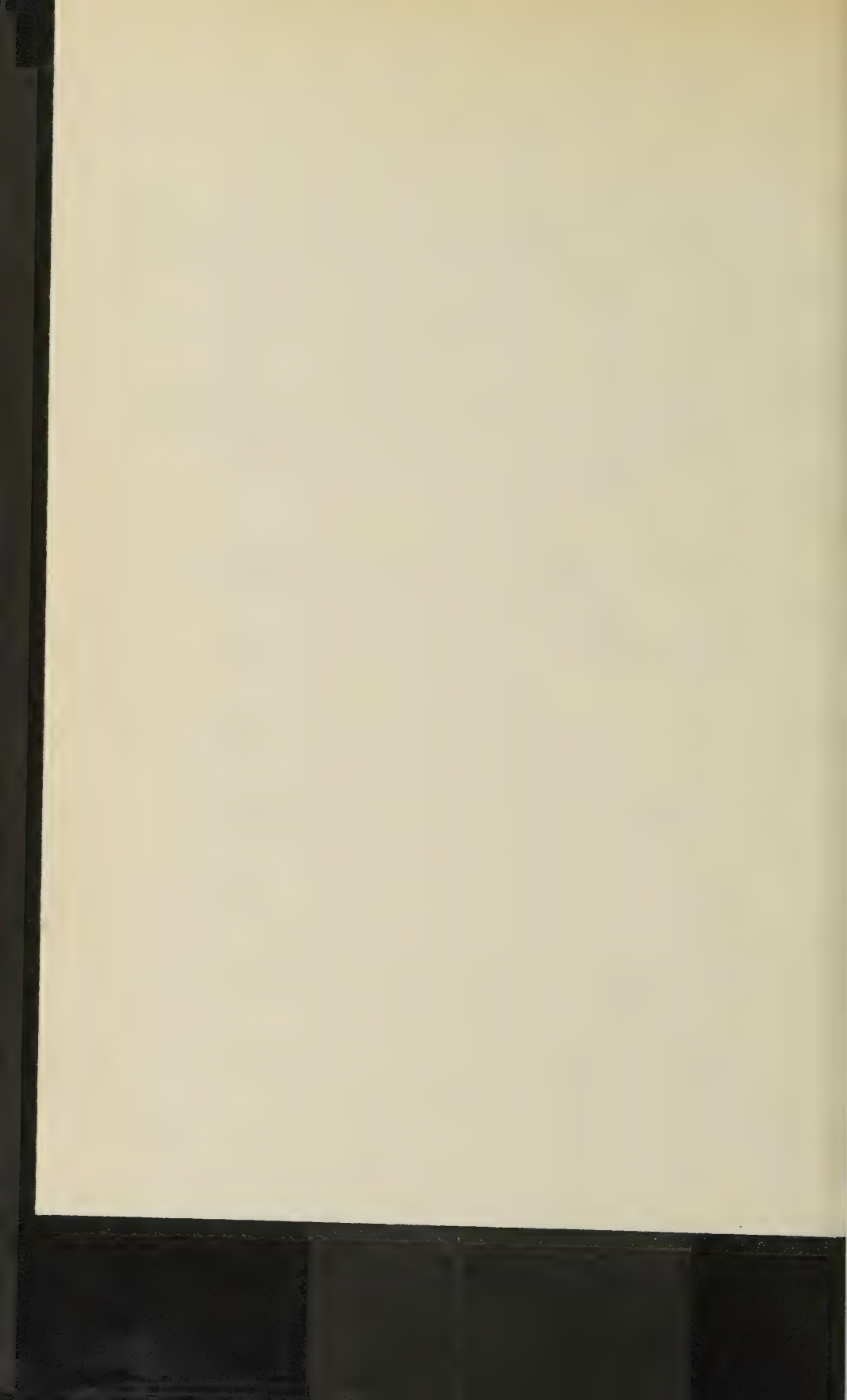
□ Mit anderen Atomen kollidierende (OH) in ξ_5

— 0. Schicht - - - 1. Schicht

in ξ_5 \circ Mg ξ_4 \odot OH ξ_3 \bullet Si ξ_2 \circ O ξ_1 \odot OH ξ_3 - - - Spur von Oktaedern

Abb. 2a—c

Abb. 2c



denkbar. Aber auch für solche monoklinen (oder triklinen) Schichtüberstrukturen gibt es bisher keine experimentelle Bestätigung. Die von ZUSSMAN und BRINDLEY [41] angegebene Schichtüberperiode scheint sich auf einen Orthoserpentin ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) zu beziehen (vgl. auch [24]), dessen a-Periode $\sim 5,3 \text{ \AA}$ (also keine Überperiode) ist. Diese Struktur gehört zu einer anderen Kategorie von Serpentine, von denen wir den Begriff Antigorit fernhalten wollen. In diesem Sinne ist auch der Begriff Orthoserpentin und Orthoantigorit auseinanderzuhalten, der letztere soll nur auf Serpentine mit gewellten Schichten angewandt werden.

(2) Ob v_{yQ} bzw. $v_{yP} = 0$ ($\alpha = 90^\circ$) oder $\neq 0$ ($\alpha \neq 90^\circ$) ist, immer muß

$$v_{yQ} = v_{yP} \text{ (Zusammenhangsbedingung)}$$

sein, da der Zusammenhang der Tetraedernetze in der 1. derselbe wie in der 0. Schicht ist (keine Versetzungen parallel y). Im anderen Fall wäre das Netz der ersten Schicht zerrissen (Lücken in der Si_2O_5 -Schicht). Bei der Fehlordnungsanalyse des Antigorits [24] wurde aber bereits gezeigt, daß lückenhafte Si_2O_5 -Schichten gegen das Prinzip definierter Überperiodenbildung verstoßen. Eine andere wesentliche und später benötigte Bedingung läßt sich noch aus Abb. 2 ableiten: Die Differenz d' der Verschiebungsvektoren v bei P und Q wird

(3)
$$d' = |v_P - v_Q| = v_{EP} - v_{EQ} = a/3 + a/6 = a/2.$$

Sie wird nur durch die Entrollung der Antigoritwelle von Abb. 1 in die Tangentialebene erzeugt und stellt daher ein Maß für die Krümmung der Welle dar. Man erkennt dies auch daraus, daß die Vektoren \mathcal{C} , die in der Überstruktur von Abb. 1 natürlich parallel liegen, in Abb. 2b einen Winkel einschließen: $\omega_P + \omega_Q$. Nicht berücksichtigt ist in Abb. 2b die Tatsache, daß $c_P \neq c_Q$ ist. Dies folgt, wenn wir $|\mathcal{C}| = C$ setzen, aus

(4)
$$c_P = C \cdot \cos \omega_P \quad \text{und} \quad c_Q = C \cdot \cos \omega_Q$$

(5a) mit
$$\omega_P = \arcsin \left(\frac{a}{3C} \right) \quad \text{und} \quad \omega_Q = \arcsin \left(\frac{a}{6C} \right).$$

Aus der später folgenden Tab. 1, Spalte 3, entnehmen wir

(5b)
$$\omega_P = 13,58^\circ \text{ und } \omega_Q = 6,74^\circ, \text{ d.h. } \omega_P : \omega_Q \cong 2 : 1.$$

Daher ist der senkrechte Schichtabstand c bei P kleiner als bei Q:

(6)
$$c_P = 7,07 \text{ \AA} < c_Q = 7,22 \text{ \AA} < C = 7,27 \text{ \AA}.$$

(C ist zugleich der Schichtabstand am Scheitel der Antigoritwelle von Abb. 1, er ist dort am größten.) Durch diese nach den Wendepunkten hin wachsende c-Depression schwankt auch der Einfluß benachbarter Wellenpakete aufeinander, er ist am größten bei P, etwas kleiner bei Q und am kleinsten am Scheitel der Antigoritwelle. Trotzdem ist er beim Antigorit wegen $C = 7,27 \text{ \AA}$ auch hier noch größer als beim Chrysotil mit $c = 7,33 \text{ \AA}$. Diese schwankende Wechselwirkung zwischen den Schichten ist charakteristisch für gewellte Strukturen. Ohne die struktureigene c-Schwankung ließen sich aus gewellten Schichten überhaupt keine Kristalle aufbauen.

Die Tangentenwinkel τ_P und τ_Q in Abb. 2b (vgl. hierzu Abb. 1) stellen die direkte Verbindung der entrollten Antigoritwelle mit dem Kristallraum her und geben in bezug auf dessen x-Achse die Steigung an den Wendepunkten P und Q an. Da $\tau_P > \tau_Q$, ist der „Krümmungsradius“ der Welle bei P kleiner als bei Q. Es ist

$$(7a) \quad \tau_P = \omega_P - \beta' \quad \tau_Q = \omega_Q + \beta'$$

$$(7b) \text{ mit } \beta' = \beta - 90^\circ = 1,6 \pm 0,1^\circ.$$

Die Summe beider Winkel

$$(7c) \quad \tau_P + \tau_Q = \omega_P + \omega_Q = 2 \cdot \omega,$$

die unabhängig vom monoklinen Winkel $\beta = \beta' + 90^\circ$ ist, stellt ähnlich wie d' von Gl. (3) ein Maß für die durchschnittliche Krümmung der Antigoritwelle dar. Mit ihr ist ein mittlerer Krümmungsradius r definiert; beide sollen im folgenden Abschnitt untersucht werden. $2 \cdot \omega$ ist eine in weiten Grenzen von r unabhängige Konstante, was aus (5a) und (7c) ohne weiteres hervorgeht, da a nur sehr schwach von r abhängen wird.

2. Zur Problematik der Krümmung der Antigoritwelle

Ehe wir im folgenden Abschnitt die Gestalt der Antigoritwelle einer FOURIER-Analyse unterwerfen, wollen wir die im letzten Abschnitt abgeleiteten Beziehungen zwischen Antigoritwelle und Kristallraum kritischer untersuchen. Offenbar kommt es bei der Wellenbildung (mit definierter Wellenlänge) nur auf den Gleitbetrag d' von Gl. (3) an, der auf jeden Fall durchlaufen werden muß. Gleichbedeutend damit ist, daß die struktureometrischen Größen ω_P , ω_Q und $2 \cdot \omega$ der Gl. (7) Konstanten sind, da sie mit der Gleitlänge d' im festen Verhältnis stehen. Dies gilt aber nicht ohne weiteres für die Tangentenwinkel τ_P und τ_Q der Wendepunkte. Gl. (7a) stellt daher nur einen Spezialfall unter vielen anderen dar. τ_P und τ_Q sind nur scheinbare Steigungswinkel und müssen durch die wirklichen ersetzt werden

$$(8) \quad \tau_P \rightarrow \tau_P + \delta\tau_P \quad \tau_Q \rightarrow \tau_Q + \delta\tau_Q.$$

Die Summe der wirklichen Steigungswinkel muß jedoch wiederum $2 \cdot \omega$ ergeben. Wir fordern also gemäß (7c)

$$(9a) \quad \tau_P + \tau_Q = 2\omega$$

und erhalten bei einer Variation zunächst

$$(9b) \quad \delta\tau_P + \delta\tau_Q = \delta(2\omega).$$

Da $2 \cdot \omega$ aber praktisch konstant ist: $\delta(2 \cdot \omega) \cong 0$, folgt

$$(9c) \quad \delta\tau_P + \delta\tau_Q \cong 0.$$

Diese Gegenläufigkeit der Steigungswinkel bedeutet für den in Abb. 3 dargestellten Krümmungsexzeß der Antigoritwelle eine Erhöhung oder Minderung, je nachdem z. B. $\delta\tau_P$ positiv oder negativ ist. Wegen (7c) wirkt sich die Variation (9b, c) nun auch auf ω_P und ω_Q aus, da diese Winkel ja zwischen den senkrechten Schichtabständen c_P bzw. c_Q und \mathcal{C} liegen. Bei

konstantem β würde eine Vergrößerung von τ_Q zu derselben Vergrößerung von ω_Q führen, dasselbe gilt für τ_P und ω_P . Mit (9c) folgt dann, wenn $\beta, \beta' = \text{const}$,

$$(9e) \quad \delta\omega_P + \delta\omega_Q \cong 0 \quad \delta\omega_P = \delta\tau_P = -\delta\omega_Q = -\delta\tau_Q.$$

Eine Vergrößerung von τ_Q dreht \mathfrak{C} in Abb. 2b gegen Uhrzeigersinn und würde die Mg-Koinzidenz K, die gerade die feste Kopplung zwischen beiden Halbwellen herstellt, zerstören; beide Halbwellen würden hierbei ineinander hineingleiten, bei einer Verkleinerung von τ_Q sich voneinander entfernen, so daß $\delta\tau_Q$ und $\delta\tau_P$, wie durch das Variations- δ angedeutet, nur verschwindend klein sein können. Sie können jedoch etwas größere Werte annehmen, wenn man den monoklinen Winkel mit variiert, z. B.

$$(9f) \quad \delta\tau_Q = \delta\beta, \text{ wenn } \omega_Q = \text{const} \dots \text{ usw.}$$

Wir sehen hieraus, daß τ_P und τ_Q , ω_P und ω_Q nur innerhalb schmäler Grenzen schwanken können. Trotzdem sind ihre Variationen nicht nur virtuelle Verdrehungen, wie es hier den Anschein haben könnte, sondern es sind reale ausgleichend wirkende Größen. Aus alledem geht auch hervor, daß die Antigoritwelle im monoklinen Gitter (sobald also $\beta' \neq 0$) ohne Krümmungsexzeß nicht existenzfähig ist. Er ist ihr Charakteristikum, verschwindet er, so wird sie in sich aufgehoben. Der monokline Winkel ist sogar — wie wir noch sehen werden — ein Maß für den Krümmungsexzeß. Die Gl. (9) enthalten also in abstrakter Weise die innere Dynamik der Wechselwirkung zweier Halbwellen in den Überlappungszonen der Wendepunkte.

Aus Abb. 3 entnehmen wir folgende Beziehungen⁵⁾:

$$(10a) \quad r \sin \omega = r_P \sin \tau_P = r_Q \sin \tau_Q = A/4$$

(r, r_P, r_Q sind im Hinblick auf die wirkliche Gestalt der Antigoritwelle nur scheinbare Krümmungsradien),

⁵⁾ Zur Gl. (10a) ff.: Da nach Gl. (7c) $\omega = \frac{1}{2} (\omega_P + \omega_Q) = \frac{1}{2} (\tau_P + \tau_Q)$ ist, folgt aus (10a) $\gamma = \frac{A}{4} \sin \frac{\tau_P + \tau_Q}{2}$. Bei Anwendung der Additionstheoreme läßt sich zeigen, daß

$$\frac{1}{\sin \frac{\tau_P + \tau_Q}{2}} \cong \frac{1}{2} (1/\sin \tau_P + 1/\sin \tau_Q)$$

ist. Im Vergleich mit (11a und b) ergibt sich dann $\omega \cong \bar{\omega}$ und $r \cong \bar{r}$. Dies gilt nicht nur für kleine Winkel, sondern auch für den Fall, daß alle Winkel voneinander nur um wenige Grad abweichen. Das letztere bedeutet nämlich, daß β' sehr klein ist, da sich alle Winkel mit β' aus ω ableiten lassen (vgl. die Gl. 12). Für $\beta' = 0$ wird $\tau_P = \tau_Q = \omega_P = \omega_Q = \omega = \omega$. Gl. (10a) ist insofern interessant, als auf ihrer linken Seite das Produkt von zwei „scheinbaren“ Größen steht, die durch diese Verknüpfung die „wirkliche“ Größe auf der rechten Seite erzeugen. Gl. (11a) verknüpft r_P und r_Q zum scheinbaren mittleren Krümmungsradius r , wobei r_P und r_Q — wie aus (10a) und Abb. 3 hervorgeht — nur den Tangentenwinkeln τ_P und τ_Q zugeordnet werden und mit den wirklichen Krümmungsradien an den Wendepunkten P und Q nicht übereinzustimmen brauchen. Durch dieses Verfahren wird der wirklichen Gestalt der Antigoritwelle eine scheinbare Gestalt zugeordnet, wobei letztere im Sinne von Ersatz-Gestalt aufzufassen ist. Mit ihrer Hilfe lassen sich die folgenden Untersuchungen anschaulicher gestalten.

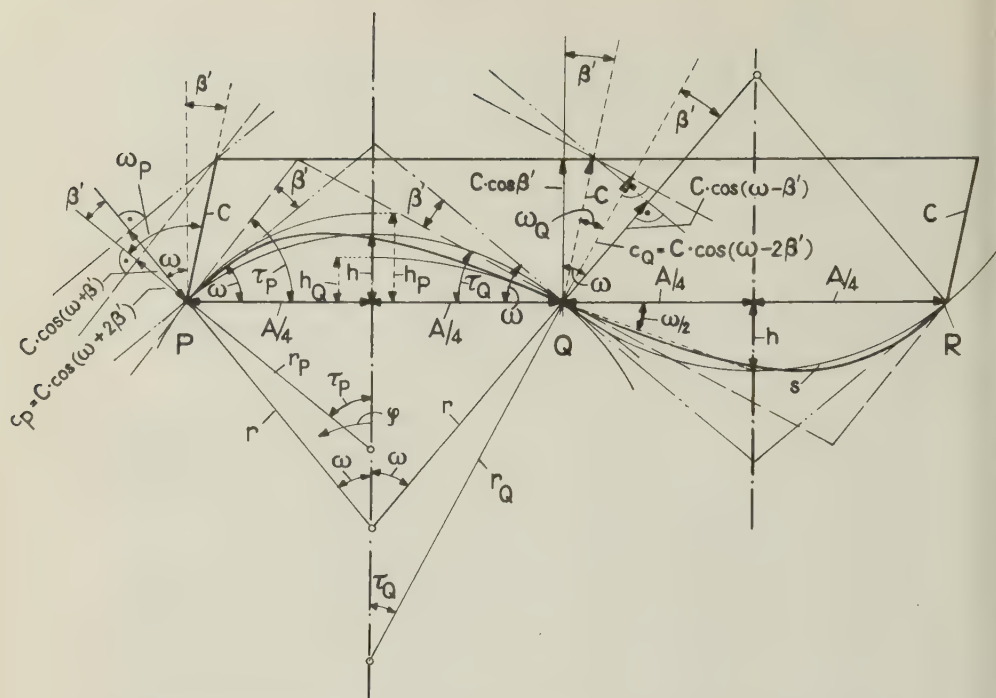


Abb. 3: Zum Zusammenhang zwischen scheinbarer und wirklicher Geometrie der Antigoritwelle im Kristallverband

r und 2ω Krümmungsradius und Öffnungswinkel einer kreiszylindrisch gedachten Halbwelle mit der Steighöhe h ; τ_P und τ_Q Steigungswinkel bei P und Q mit den zugeordneten scheinbaren Radien r_P und r_Q und den Steighöhen h_P und h_Q wie in Abb. 2; stark ausgezogen ——— Antigoritwelle mit Krümmungsexzeß; $\beta' = \beta - 90^\circ$. Um die Charakteristika deutlicher hervorzuheben, sind die Verhältnisse der wirklichen Antigoritwelle stark übertrieben dargestellt.

(10b) $h = r (1 - \cos \omega) =$ scheinbare Steighöhe, die sich auf eine kreiszylindrisch gedachte Halbwelle mit dem Radius r bezieht. Aus beiden folgt

$$(10c, d) \quad h = \frac{A}{4} \cdot \frac{1 - \cos \omega}{\sin \omega} = \frac{A}{4} \cdot \operatorname{tg} \frac{\omega}{2}; \quad r = \frac{1}{2h} \left\{ \left(\frac{A}{4} \right)^2 + h^2 \right\}.$$

Wir definieren des weiteren noch den scheinbaren mittleren Radius \bar{r} durch ⁵⁾

$$(11a) \quad \bar{r} = \frac{1}{2} (r_P + r_Q) = \frac{A}{4} / \sin \bar{\omega}$$

und erhalten aus (10a)

$$(11b) \quad \frac{1}{\sin \bar{\omega}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sin \tau_P} + \frac{1}{\sin \tau_Q} \right)$$

⁵⁾ Fußnote siehe Seite 215.

Da es sich beim Antigorit um durchweg kleine Winkel handelt, gilt auch in guter Näherung

$$(11c) \quad \frac{1}{\bar{\omega}} \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_Q} \right),$$

woraus mit Rücksicht auf (7c)

$$(11d) \quad \bar{\omega} = \tau_P \tau_Q / \omega$$

folgt. Da wegen Gl. (7) τ_P , τ_Q und damit auch ω aus Strukturdaten gegeben sind, kann $\bar{\omega}$ nach (11b oder d) berechnet werden. Aus Abb. 3 lesen wir noch weiter

$$(12a) \quad \tau_P = \omega + \beta' \quad \tau_Q = \omega - \beta'$$

und finden mit (7a)

$$(12b) \quad \omega_P = \omega + 2\beta' \quad \omega_Q = \omega - 2\beta'.$$

Daraus folgen die interessanten Verknüpfungsrelationen zwischen dem monoklinen Winkel ($\beta = 90^\circ + \beta'$) und den Öffnungswinkeln ω_P und ω_Q

$$(12c) \quad \omega_P - \omega_Q = 4\beta'$$

und den Steigungswinkeln τ_P und τ_Q

$$(12d) \quad \tau_P - \tau_Q = 2\beta'.$$

In ihnen offenbart sich das ganze Geheimnis der antigoritischen Architektonik. Die erste von ihnen verknüpft die Lineardimensionen der Grundbausteine des Antigorits mit seinem monoklinen Winkel, wie man unter Heranziehen von Gl. (5a) oder durch einen Blick auf Abb. 2b erkennt. In der zweiten äußert sich der kausale Zusammenhang zwischen dem monoklinen Winkel und den unterschiedlichen Steigungswinkeln der Antigoritwelle im Kristall und damit auch die innere Dynamik, die den Krümmungsexzeß und den monoklinen Winkel auseinander hervorgehen läßt. Aus beiden Relationen kann man ermessen, welche Bedingungen bei gewellten Strukturen im allgemeinsten Sinn erfüllt sein müssen.

Aus (5a) ergibt sich in guter Näherung

$$(12e) \quad a/C = 24 \cdot \beta'$$

und aus (5b) $\beta' = 1,71^\circ$ in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert $1,6 \pm 0,1^\circ$. In Anlehnung an die obige Begriffsbildung erhalten wir für die scheinbare und scheinbare mittlere Bogenlänge nach Abb. 3

$$(13a, b) \quad s = \omega \cdot r \quad \bar{s} = \bar{\omega} \cdot r,$$

wobei in der letzteren von Gl. (11) Gebrauch gemacht wurde.

Damit haben wir eine Reihe von Gleichungen gewonnen, aus denen wir uns die Kenngrößen von Tab. 1 mit Hilfe der geometrischen Daten von Tab. 2 berechnen. In Spalte 2 von Tab. 1 steht der Chrysotil, den wir hier der antigoritischen Gleichungskette unterworfen haben; da er als gerollte Struktur kein C (d. h. keine kristalline Schichtperiode) hat, haben wir für ihn seine Ringdicke c verwandt. Beim Antigorit ist die Länge a_1 von Tab. 2 mit dem bisher benutzten a zu identifizieren, da wir all unsere Betrachtungen auf das $O_1 O_2$ -Netz ($\nu = 1$) aufbauen. Man sieht in Tab. 2, daß sich die a_1

Tab. 1. Kenngrößen

a) Konstante dimensionslose Größen

1	2	3	4
Bez. nach Abb. 3	Chrysotil	Antigorit	berech- net nach Gl.
ω_P	14,03°	13,58°	(5a)
ω_Q	6,96°	6,74°	(5a)
ω	10,50°	10,16°	(7c)
τ_P	12,43°	11,98°	(7a)
τ_Q	8,56°	8,34°	(7a)
$\bar{\omega}$	10,13°	9,81°	(11b)
β'	1,76°	1,71°	(12c)

b) Bestimmende Längen (in Å)

1	2	3	4
Bez. nach Abb. 3	Chrysotil	Antigorit	berech- net nach Gl.
r	59,5	61,5	(10a)
r_P	50,3	52,1	(10a)
r_Q	72,7	74,6	(10a)
\bar{r}	61,5	63,3	(11a)
h	1,00	0,95	(10c)
\bar{h}	0,95	0,93	(10c)
h_Q	0,81	0,79	(17d,f)
s	21,80	21,80	(13a)
\bar{s}	21,74	21,70	(13b)

Tab. 2. Strukturgeometrische Daten

1	2	3	4	5	6
ν	Atom- Netzfolge	$\Delta \zeta_{\nu}$ (in Å)*)		Antigorit	
		Chrysotil	Antigorit	$a_{\nu} = 2 d_{\nu}$ (in Å)	
				für $r_1 = 70 \text{ Å}$	für $r_1 = 60 \text{ Å}$
1	O ₁ O ₂	0	0	5,11 ₆	5,12 ₅
2	Si ₂	0,62	0,59	5,15 ₉	5,17 ₅
3	O ₂ OH	2,26	2,22	5,27 ₉	5,31 ₄
4	Mg ₃	3,46	3,45	5,36 ₈	5,42 ₀
5	(OH) ₃	4,44	4,66	5,45 ₇	5,52 ₃
Antigorit: A = 43,3 ± 0,2 Å B = b = 9,23 ± 0,01 Å C = 7,27 ± 0,01 Å $\beta = 91,6 \pm 0,1^\circ$			Chrysotil: a = 5,33 Å b = 9,10 Å c = 7,33 Å β verschieden		
*) $\Delta \zeta_{\nu} = \zeta_{\nu} - \zeta_0 = \zeta_{\nu}$					

für $r_1 = 70$ Å und für $r_1 = 60$ Å nur minimal unterscheiden; wir rechnen mit einem Mittelwert

$$(14) \quad \bar{a}_1 = a = 5,12 \text{ Å.}$$

Besonders augenfällig sind in Tab. 1 folgende Größen⁶⁾

$$(15a) \quad \text{Chrysotil : } r = 59,5 \text{ Å} \simeq \bar{r} = 61,5 \text{ Å}$$

$$(15b) \quad \text{Antigorit : } r = 61,5 \text{ Å} \simeq \bar{r} = 63,3 \text{ Å; } h \simeq \bar{h} = 0,95 \text{ Å.}$$

⁶⁾ Vgl. hierzu die erste Mitteilung über den Antigorit [20] S. 96.

Dabei ist die Steighöhe des Antigorits wesentlich größer als die bei der FOURIER-Projektion in [22] gemessene (Index g):

$$(16a) \quad h_g = 0,79 \text{ \AA}.$$

Daraus finden wir mit (11c, d)

$$(16b, c) \quad r_g = 74,5 \text{ \AA}^7) \quad \omega_g = 8,35^\circ.$$

Differenzbildung mit ω von Tab. 1, Spalte 3, liefert

$$2\omega - 2\omega_g = 20,32 - 16,7 = 3,6^\circ.$$

Dieser Öffnungswinkel-Defekt ist nach den Ausführungen im Zusammenhang mit Gl. (9) zu groß. Nach (9b) müßte dann $\delta\tau_P + \delta\tau_Q = \delta(2\omega) = 3,6^\circ$ sein. Diese Abweichung beträgt etwa 20% von 2ω und liegt weit außerhalb der Variationsbreite, die nach (9c) höchstens wenige Prozent betragen kann. r_g kann daher nicht der mittlere Radius der Antigoritwelle sein. Aber der Vergleich mit Tab. 1 zeigt überraschend

$$(17a, b) \quad r_g = r_Q \quad \omega_g = \tau_Q.$$

Also gemäß (10a) und (10c, d)

$$(17c) \quad r_g \sin \omega_g = r_Q \sin \tau_Q = A/4$$

$$(17d, e) \quad h_g = \frac{A}{4} \operatorname{tg} \frac{\tau_Q}{2} \quad r_Q = \frac{1}{2h_g} \left\{ \left(\frac{A}{4} \right)^2 + h_g^2 \right\}.$$

Daraus folgt mit Abb. 3, wenn man die dort übertriebenen Verhältnisse den wirklichen Verhältnissen anpaßt,

$$(17f) \quad h_g = h_Q.$$

Satz 1: Die wirkliche Steighöhe h_g der asymmetrischen Antigoritwelle ist gleich der Steighöhe, die eine kreiszylindrische Halbwelle mit dem Tangentenwinkel τ_Q und dem diesen zugeordneten Radius r_Q erzeugen würde.

Mit diesem Satz und den Gln. (10) bis (12), die sich durch die Gl. (17) sinngemäß modifizieren, folgen dann für den Antigorit dieselben Kenngrößen wie in Tab. 1, Spalte 3. Wir ersetzen also die wirkliche Gestalt der Antigoritwelle durch eine scheinbar kreiszylindrische und rechnen mit dieser. Insofern haben die Kenngrößen von Tab. 1 für den Antigorit z. T. nur scheinbaren Charakter. Von ihnen wollen wir uns besonders merken:

$$(18) \quad r = 61,5 \text{ \AA} \cong \bar{r} = 63,3 \text{ \AA}.$$

Zur Problematik der Krümmung stellen wir fest:

1. Auf der Antigoritwelle liegen in diskreten Abständen Atome, wir erfassen also nicht die Gebiete zwischen ihnen, sondern ordnen nur derjenigen Fläche eine Krümmung zu, auf der die Atome liegen. Infolgedessen können wir keine Aussage darüber machen, ob die Krümmung ein Kontinuum ist oder ein Diskontinuum mit sprunghaftem Verlauf — entsprechend ihrer diskreten Repräsentanten.
2. An den Wendepunkten P und Q der Antigoritwelle von Abb. 1 treten zwei bezüglich eines kartesischen Koordinatensystems entgegengesetzt gekrümmte Halbwellen in

7) Dieser Wert wurde in [22] als wirklicher mittlerer Krümmungsradius angesehen; es wird sich jedoch zeigen, daß diese Identifizierung nicht haltbar ist.

Wechselwirkung, so daß es dort sicher kleine Gebiete ohne Krümmung gibt. Im anderen Fall würden sich diese Gebiete zu einem (unphysikalischen) Punkt zusammenziehen — alle Wendepunkte wären dann die alleinigen „Punkte ohne Krümmung“.

Es stellen sich hierzu folgende Fragen, die wir im einzelnen hier nicht beantworten können:

Zu 1.: Ist die maßgebende Entfernung zwischen zwei Atomen der Antigoritwelle auf derselben Fläche der kürzeste (geradlinige) Abstand oder ist es die Länge der gekrümmten Linie, die beide Atome auf der Fläche verbindet? Sind die Flächen der Polyeder eben oder gekrümmt? Ist also die Antigoritwelle besser mit einem Polygonzug zu vergleichen?

Zu 2.: Dürfen wir den Steigungswinkeln an den Wendepunkten der Welle überhaupt einen Krümmungsradius zuordnen, wie es in (10) und (11) geschehen ist? Ist es zweckmäßig, von einer mittleren Krümmung oder von einem Erwartungswert der Krümmung zu sprechen?

Die letzte Frage können wir bejahen, da wir in Gedanken eine gekrümmte Fläche durch die Atommittelpunkte legen können, die eine mittlere Krümmung besitzt.

Wir untersuchen nun diese Krümmung (die sich also nur auf die Gestalt der Fläche bezieht, auf der die Atome liegen) mit Hilfe einer Fourier-Analyse und bestimmen die mittlere Krümmung für das 0_10_2 -Netz der Antigoritwelle ($\nu = 1$).

3. Gestalt und „Quantelung“ der Antigoritwellen

Aus der Analysis entnehmen wir die durch Abb. 4 veranschaulichte Definition der Krümmung (als Kontinuum) und des zugehörigen Krümmungsradius. Wegen $r \, d\tau = ds = \sqrt{dx^2 + dz^2}$ ist

$$(19a, b) \quad r = r(x) = \frac{ds}{d\tau} \quad k = k(x) = \frac{1}{r} = \frac{d\tau}{ds},$$

ferner

$$(19c) \quad \operatorname{tg} \tau = \frac{dz}{dx} = z'(x) \quad \text{oder} \quad \tau = \tau(x) = \operatorname{arc} \operatorname{tg} z'(x).$$

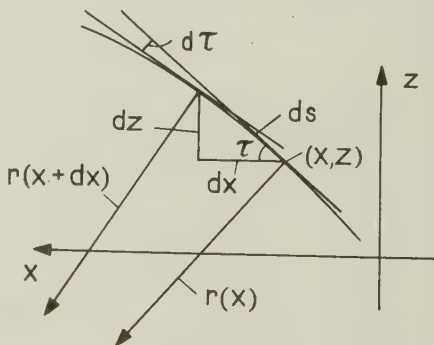
Somit

$$(19d) \quad k(x) = \frac{d\tau}{dx} \cdot \frac{dx}{ds} = \frac{z''}{1 + z'^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + z'^2}}.$$

Integration über ein unbestimmtes Bogenstück liefert

$$(20a) \quad \int k \, ds = \int d\tau = \tau = \operatorname{arc} \operatorname{tg} z' + \text{const.}$$

Abb. 4: Zur Definition der Krümmung ds Bogenelement, τ Tangentialwinkel; Krümmungsradius $r = r(x) = 1/k(x)$; $k(x)$ Krümmung



Die erwartete mittlere Krümmung (oder ihren Erwartungswert) definieren wir durch

$$(20b, c) \quad \bar{k} = \frac{1}{s} \int_0^s k \, ds' \quad \text{mit} \quad s = \int_0^s \sqrt{1 + z'^2} \, dx.$$

a) Vorbetrachtung

Um von dem späteren Ergebnis der Fourier-Analyse nicht überrascht zu werden, wollen wir noch die Frage beantworten, ob die Antigoritwelle und ihre Krümmung einen sinus-ähnlichen Verlauf haben kann. Dieser Gedanke drängt sich deshalb auf, da wir nach den Ausführungen im letzten Abschnitt damit rechnen müssen, daß an den Wendepunkten die Krümmung Null ist und daß sie daher von da aus bis zum Scheitel einer jeden Halbwelle, \frown oder \smile , monoton zunimmt. Dies veranlaßt uns (bei Absehen vom Krümmungsexzeß) zu dem Ansatz

$$(21a) \quad z(x) = h \cdot \sin 2\pi x/A,$$

woraus

$$(21b) \quad z'(x) = \frac{2\pi h}{A} \cos 2\pi x/A \quad \text{und} \quad z''(x) = - (2\pi/A)^2 z(x)$$

mit

$$(21c) \quad z'(0) = 2\pi h/A = \operatorname{tg} \tau(0) \quad z'(A/2) = -2\pi h/A = \operatorname{tg} \tau(A/2)$$

folgt. Wegen $(2\pi h/A)^2 \ll 1$ ist

$$\sqrt{1 + z'^2} = \sqrt{1 + (2\pi h/A)^2 \cos^2 2\pi x/A} \simeq 1 + \frac{1}{2} (2\pi h/A)^2 \cos^2 2\pi x/A.$$

Eingesetzt in (20c), entsteht bei Integration über die Halbwelle

$$(22a) \quad s = \frac{A}{2} \{1 + \frac{1}{4} (2\pi h/A)^2\} = \text{Bogenlänge der sinusähnlichen Halbwelle.}$$

(20a) liefert mit (21c)

$$(22b) \quad \int_0^s k \, ds = \tau(A/2) - \tau(0) = -2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} 2\pi h/A.$$

Bei Hinzunahme von (15b) finden wir dann die Werte

$$(23a, b, c) \quad -\bar{k} = 0,1055 \text{ \AA}^{-1} \quad \bar{r} = 1/|\bar{k}| = 95 \text{ \AA}^8) \quad s = 21,72 \text{ \AA}$$

$$(23d) \quad -\tau(0) = \tau(A/2) = -6,56^\circ \quad \text{oder} \quad -\tau(0) + \tau(A/2) = -13,12^\circ.$$

\bar{r} liegt dabei weit über dem erwarteten Wert. Der kleinste Radius am Scheitel ist nach (19d) und (21b)

$$(23e) \quad r(A/4) = 1/|k(A/4)| = (A/2\pi)^2/h = 60,1 \text{ \AA},$$

während die Wendepunktwerte bei

$$(23f) \quad r(0) = r(A/2) = \infty$$

liegen. Setzen wir gemäß (9a) $\tau(0) + \tau(A/2) = 2(\omega - \delta\omega)$, und bilden wir

⁸⁾ Dieser Wert liegt im Bereich der Chrysotilradien.

die Differenz zwischen dem doppelten ω -Wert von Tab. 1, Spalte 3, und dem (negativen) Wert von (23d), so folgt nach (9b)

$$(23g) \quad \delta\tau_Q + \delta\tau_P = 20,32 - 13,12 = 7,2^\circ \gg 0,$$

d. h., die sinusförmige Halbwelle hätte einen doppelt so großen Winkeldefekt wie die kreiszylindrische und wäre daher noch weniger existenzfähig als diese. Wir können uns hier den Beweis schenken, daß dies auch für eine schiefssymmetrische Sinusfunktion der Form $\alpha \cdot u \cdot \sin u$ gilt.

b) Mittelwert des Schichtabstandes c

Für später benötigen wir noch einen mittleren Schichtabstand \bar{c} . Da die Differenzen der c -Werte nach Gl. (6b) sehr klein sind, ist in diesem Fall eine einfache Sinusmittelung möglich. Zunächst setzen wir nach Gl. (6)

$$(24a) \quad c_{PQ} = \frac{1}{2} (c_P + c_Q) = 7,14_5 \text{ \AA}$$

(Mittelwert an den Wendepunkten) und lassen c symmetrisch zwischen diesem Wert und $C = 7,27 \text{ \AA}$ verlaufen. Dies beeinflusst den folgenden Mittelwert⁹⁾

$$(24b) \quad c = \frac{1}{2\omega} \int_{-\omega}^{+\omega} c(|\varphi|) d\varphi = \frac{1}{\omega} \int_0^{\omega} c(\varphi) d\varphi$$

nur minimal. Für c setzen wir

$$(24c) \quad c = c(|\varphi|) = C - (C - c_{PQ}) \cdot \sin |\varphi| / \sin \omega$$

und erhalten bei Einsetzen in (24b)

$$(24d) \quad \bar{c} = C - \frac{C - c_{PQ}}{\omega} \cdot \operatorname{tg} \frac{\omega}{2} \approx \frac{1}{2} (C + c_{PQ}) = 7,20_8 \text{ \AA}.$$

c) „Quantelungen“

Im Hinblick auf Gl. (18) stellen wir mit (24d) folgendes fest:

$$(25a) \quad \frac{r}{\bar{c}} = 8,5 = \frac{1}{2} (8 + 9) \text{ und } \frac{\bar{r}}{\bar{c}} = 8,8.$$

Bedenken wir nun, daß bei der Antigoritwelle von Abb. 1 auf der linken Halbwelle 9, auf der rechten 8 Tetraeder liegen, so entsteht die Vermutung, daß für andere Tetraederzahlen der Krümmungsradius wiederum ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches des mittleren Schichtabstandes ist:

$$(25b) \quad \begin{cases} r \rightarrow r_m = \frac{m}{2} \bar{c}, \text{ d. h.} \\ r \rightarrow r_n = n \bar{c} \text{ für } m = 2n \mid r \rightarrow r_{n+\frac{1}{2}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{c} \text{ für } m = 2n + 1. \end{cases}$$

Die Existenz einer diskreten Überperiodenfolge der antigoritischen Serpentine scheint hiernach an eine diskrete Radienfolge, d. h. an eine „Quante-

⁹⁾ Zum Winkel φ vgl. Abb. 3.

lung“ der mittleren Krümmungsradien (bzw. der mittleren Krümmung) geknüpft zu sein.

Da ω , wie durch (9c) zum Ausdruck gebracht, in weiten Grenzen r -unabhängig ist, folgt aus (10a) die erwartete diskrete Überperiodenfolge (25c)

$$A \rightarrow A_m = 2 \sin \omega \cdot m \bar{c}.$$

Da weiterhin wegen (5a) ω_P und ω_Q ebenso wie ω konstant sind, folgt aus (12c), daß auch der Winkelanteil β' des monoklinen Winkels $\beta = 90^\circ + \beta'$ und infolgedessen auch dieser selbst konstant, d. h. m -unabhängig oder unabhängig von der Überperiode ist:

$$(26) \quad \beta = \text{const} \quad \beta' = \text{const}.$$

Folglich ist nach (7a) auch τ_P und τ_Q konstant und zuletzt noch nach (11b) auch $\bar{\omega}$. Geringfügige Abweichungen von den konstanten Werten sind natürlich im Sinne der durch Gl. (9) erfaßten Schwankungen ohne weiteres möglich — dies gilt nicht nur für den Übergang von Überperiode zu Überperiode, sondern auch für eine Überperiode selbst (z. B. für alle Antigorite verschiedener Fundorte mit ein und derselben Überperiode).

Die bisherigen Ausführungen führen zum

Satz 2: Alle Bestimmungswinkel von Abb. 3 sind konstant¹⁰).

Daraus folgt sofort der

Satz 3: Sind die bestimmenden Winkel für eine gewellte Struktur bestimmt, so sind sie zugleich für die gesamte diskrete Überstrukturfolge bestimmt¹⁰).

Jetzt betrachten wir alle Größen mit der Dimension einer Länge. Dies ist z. T. schon in (25) geschehen. Aus (10c) ergibt sich die scheinbare Steighöhe

$$(27a) \quad h \rightarrow h_m = \sin^2 \frac{\omega}{2} \cdot m \bar{c},$$

aus (17d, f) die wirkliche Steighöhe der Antigoritwelle

$$(27b) \quad h_g \rightarrow (h_g)_m = \text{tg} \frac{\tau_Q}{2} \cdot \frac{\sin \omega}{2} \cdot m \bar{c}$$

und aus (13a) die Bogenlänge

$$(27c) \quad s \rightarrow s_m = \frac{\omega}{2} \cdot m \bar{c} \text{ bzw. } \frac{\bar{\omega}}{2} \cdot m \bar{c}.$$

Wir gelangen damit zum

Satz 4: Alle Längen sind „gequantelt“¹⁰).

Bilden wir die Quotienten aller mit einer Längendimension behafteten Größen, so erhalten wir wiederum Konstante. Dies führt zur Verallgemeinerung von Satz 2:

Satz 5: Alle dimensionslosen Größen, die sich aus der Antigoritwelle ableiten lassen, sind Konstante¹⁰).

¹⁰) Innerhalb der durch Gl. (9) zum Ausdruck gebrachten Schwankungsgrenzen, Näheres im Kap. III.

Für die „gequantelte“ Krümmung ergibt sich aus (25b)

$$(27d) \quad k = 1/r = \frac{2}{c} \cdot \frac{1}{m} = k_m \cdot \frac{1}{2}$$

Damit ist die „Quantelung“ der „materiellen Welle“ in ihren Grundzügen vollzogen. Wir müssen nun noch zeigen, daß die mittlere Krümmung der Antigoritwelle mit (27d) vereinbar ist oder, was dasselbe ist, daß der mittlere Krümmungsradius dem Wert von Gl. (25a) entspricht. Dazu benötigen wir eine einfache Funktion für die Gestalt¹¹⁾ der Welle, die wir mit Hilfe einer FOURIER-Analyse gewinnen.

d) FOURIER-Analyse

Wir gehen aus von den in [22] mitgeteilten monoklinen Punktlagen des O_1O_2 -Netzes ($\nu = 1$) von Abb. 1, die wir in Tab. 3, Spalte 2 und 4, eingetragen haben. Die Transformation vom monoklinen auf ein orthogonales System geschieht nach Abb. 5, aus der man

$$(28a) \quad \begin{pmatrix} X \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\operatorname{tg} \beta' \\ 0 & \cos \beta' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X' \\ Z' \end{pmatrix}$$

entnimmt. Da $\cos \beta' \simeq 1$, ist $Z_n = Z_n'$. Die wirklichen Längen x, z entstehen durch Multiplikation mit den Zellabmessungen A und C :

$$(28b) \quad x = X \cdot A \quad z = Z \cdot C.$$

Im Kristallraum sind x und z unabhängige Koordinaten. Für unsere Gestaltanalyse suchen wir jedoch z als Funktion von x :

$$(29a) \quad z = z(x) \quad z(x) = -z(-x).$$

Wegen (28b) gilt dann

$$(29b) \quad z(x) = z(XA) = C \cdot Z(X).$$

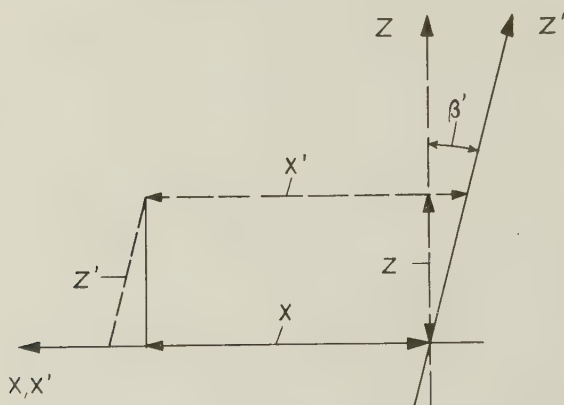


Abb. 5. Zur Koordinatentransformation für die FOURIER-Analyse

¹¹⁾ Im Gegensatz zur äußeren Gestalt eines Kristalles handelt es sich hier um die Gestalt von Atomnetzen innerhalb einer Elementarzelle. Wir nennen sie daher „innere Gestalt“, in der gleichen Weise, wie man von äußerer und innerer Oberfläche spricht [23].

Tab. 3. Zur Gestalt der Antigoritwelle

a) Atomkoordinaten nach FOURIER-Synthese in [22] und
 $Z = Z(X_n)$ -Werte nach FOURIER-Analyse. *)

1	2	3	4	5	6
n	X_n'	X_n	$Z_n' = Z_n$	$Z(X_n)$	
				mit drei Fourier- Koeff.	mit sechs Fourier- Koeff.
1	0	0	0	0	0
2	029	028	030	024	026
3	058	057	048	046	049
4	088	086	064	065	066
5	117	115	078	079	078
6	147	145	090	089	087
7	178	175	096	095	094
8	208	205	100	099	099
9	238	235	104	102	103
10	268	265	107	104	107
11	297	294	109	106	107
12	327	324	107	106	105
13	356	353	100	102	100
14	385	383	091	093	092
15	414	412	076	078	078
16	443	441	055	056	057
17	472	471	035	030	031
18	500	500	0	0	0

b) FOURIER-
Koeff.**)

ν	F_ν
1	0,1148
2	— 0,0065
3	0,0116
4	0,0010
5	0,0021
6	0,0001

**) berechnet
nach Gl. (30c)

*) X_n', Z_n' monokline Punktlagen
 X_n, Z_n orthogonale Punktlagen
 Da $\cos \beta' \cong 1$, ist $Z_n \cong Z_n$

$Z(X_n)$ berechnet
nach Gl. (30a)

Mit dem FOURIER-Ansatz

$$(30a) \quad Z(X) = \sum_{\nu=1}^{\infty} F_\nu \cdot \sin 2\pi \nu X$$

folgt für die Koeffizienten

$$(30b) \quad F_\nu = 4 \cdot \int_0^{1/2} Z(X) \sin 2\pi \nu X \cdot dX.$$

Das Integral verwandeln wir in eine Summe. Mit der Schrittlänge
 $\Delta X = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{17}$ (entsprechend der Anzahl der O_1O_2 -Atomplätze in der Anti-
 goritwelle) folgt dann

$$(30c) \quad F_\nu = \frac{2}{17} \cdot \sum_{\mu=1}^{18} Z(X_\mu) \sin 2\pi \nu X_\mu.$$

Da die Differenzen der X_n von Spalte 3 in Tab. 3 praktisch alle gleich sind: $\Delta X_n \cong \text{const}$, haben wir zur Berechnung der F_V nach (30a) die X_μ für $\mu = n$ gleich den X_n gesetzt. Diese kleine Vernachlässigung liegt ohnehin kaum außerhalb der Genauigkeitsgrenze für die Punktlagenbestimmung aus der in [22] dargestellten FOURIER-Projektion der Elektronendichte. In Tab. 3b sind die ersten sechs FOURIER-Koeffizienten zusammengestellt. Der Vergleich von Spalte 5 mit 4 zeigt, daß schon mit den ersten drei Koeffizienten die Z_n von Spalte 4 gut wiedergegeben werden; mit drei weiteren, insgesamt also mit sechs Koeffizienten, kommt nur eine geringfügige Verbesserung hinzu. Die größten Abweichungen liegen bei $n = 2$ und $17 = Z_2 - Z(X_2) = Z_{17} - Z(X_{17}) = 0,004$; das sind $0,004 \cdot 7,27 = 0,029 \text{ \AA}$, die übrigen Abweichungen sind nur halb so groß oder kleiner. Abb. 6 zeigt die Analyse der Antigoritwelle mit den ersten drei FOURIER-Komponenten nach (30a). Man sieht daraus deutlich, daß die symmetrische Sinuswelle der 1. Komponente durch die zweite schiefsymmetrisch wird (Krümmungsexzeß!) und durch die dritte am Scheitel gedrückt, ihre Tangentenwinkel

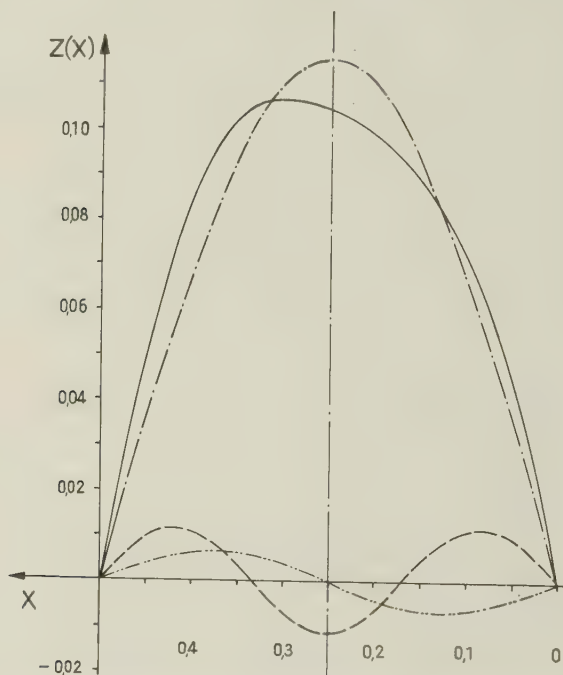


Abb. 6: FOURIER-Analyse der Gestalt des O_1O_2 -Netzes (Tetraederbasisflächen) der Antigoritwelle; — · — · — erste, — · — · — zweite, — — — — dritte FOURIER-Komponente, berechnet nach (30); — — — — Gestalt des gekrümmten O_1O_2 -Netzes. Zur besseren Verdeutlichung der Gestalteffekte sind die wirklichen Koordinaten X, Z von Abb. 5 stark verzerrt wiedergegeben (es sei daher auf Täuschungen bezüglich der Krümmung in Abb. 7 aufmerksam gemacht). Man sieht, daß die Antigoritwelle weder durch eine sinus- noch schiefsymmetrische sinus-Funktion (und auch durch kein Kreisbogenstück) dargestellt werden kann.

an den Wendepunkten aber erhöht werden. Für die Krümmung läßt sich dadurch schon voraussagen, daß es zwischen jedem Wendepunkt und Scheitel, wo sie klein ist, Krümmungsmaxima geben muß. Für ihre Berechnung verwenden wir Gl. (19) und erhalten zunächst aus (28b) und (29)

$$(31a) \quad z'(x) = \frac{dz}{dx} = C \cdot \frac{dZ}{dX} \cdot \frac{dX}{dx} = \frac{C}{A} \cdot Z'(X)$$

$$(31b) \quad z''(x) = \frac{C}{A^2} \cdot Z''(X).$$

Aus (30a) folgt

$$(31c) \quad Z'(X) = 2\pi \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu F_{\nu} \cos 2\pi \nu X$$

$$(31d) \quad Z''(X) = -(2\pi)^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^2 F_{\nu} \sin 2\pi \nu X.$$

Somit wird die Krümmung

$$(31e) \quad k(x) = K(X) = \frac{C}{A^2} \cdot \frac{Z''(X)}{\left(1 + \frac{C^2}{A^2} Z'(X)^2\right)^{3/2}} \simeq \frac{C}{A^2} Z''(X)$$

(da $C^2/A^2 = 0,028 \ll 1$ ist).

Diese Funktion und der ihr zugehörige Krümmungsradius

$$(31f) \quad r(x) = 1/k(x) \simeq \frac{A^2}{C} / Z''(X) = 1/z''(x)$$

ist in Abb. 7 dargestellt. Die oben ausgesprochenen Erwartungen drücken sich deutlich in den Radienminima

$$(32a) \quad r(0,07) \simeq 34 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad r(0,42) \simeq 33 \text{ \AA}$$

aus. Ein Maximum liegt bei

$$(32b) \quad r(0,24) \simeq 97 \text{ \AA}.$$

Die Differenz zwischen diesen Extremwerten beträgt bemerkenswerterweise

$$(32c) \quad r_{\max} - r_{\min} \simeq 63 \text{ \AA},$$

ihre halbe Summe

$$(32d) \quad (r_{\max} + r_{\min})/2 = 65 \text{ \AA},$$

beide liegen in dem erwarteten Bereich. Am Wendepunkt der Antigoritwelle ist nach (31d)

$$(32e) \quad r = r(0) = r(\frac{1}{2}) = \infty.$$

Die Asymmetrie von Abb. 7 spiegelt deutlich den Krümmungsexzeß wider. Für die erwartete mittlere Krümmung folgt nun aus (20a, b, c)

$$(33a) \quad \bar{k} = \frac{1}{s} \arctg z'(x) \Big|_0^{A/2} = \frac{1}{s} \{\tau(A/2) - \tau(0)\}.$$

Man erhält mit Tab. 3

$$(33b) \quad -\tau(A/2) \rightarrow \tau_P = 10,06^\circ \quad + \tau(0) \rightarrow \tau_Q = 9,07^\circ.$$

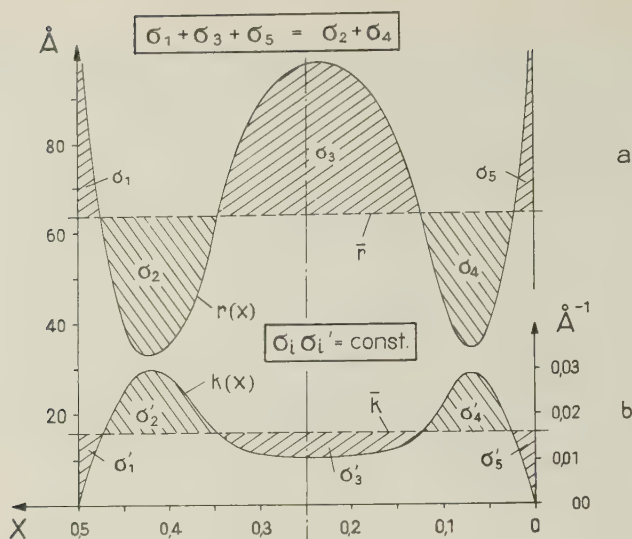


Abb. 7: Zur Krümmung der Antigoritwelle

a) Krümmungsradius $r(x)$, \bar{r} mittlerer Krümmungsradiusb) Krümmung $k(x) = 1/r(x)$, \bar{k} mittlere Krümmung.Die gewählte Abzisse ist $X = x/A$ wie in Abb. 6. \bar{r} und \bar{k} teilen die Kurven $r(x)$ und $k(x)$ in fünf Teile; anders als in a) gilt in b) für die Flächenabschnitte wegen $\sigma_i = 1/\sigma'_i$

$$\frac{1}{\sigma'_1} + \frac{1}{\sigma'_3} + \frac{1}{\sigma'_5} = \frac{1}{\sigma'_2} + \frac{1}{\sigma'_4}.$$

Wie aus (22a) im Vergleich mit den Werten für s in Tab. 1 hervorgeht, ist s praktisch invariant gegen geringfügige Gestaltdeformationen. Wir rechnen mit $s = 21,7 \text{ Å}$ und erhalten schließlich für die mittlere Krümmung und den mittleren Krümmungsradius

$$(33c) \quad -\bar{k} = \frac{\tau_P + \tau_Q}{s} = 0,0156 \text{ Å}^{-1} \quad \bar{r} = 64 \text{ Å}.$$

Der mittlere Radius deckt sich also praktisch mit dem Wert von (18), der uns zur „Quantelung“ der Radien in den Gl. (25) Anlaß gab. Die geringe Abweichung vom Wert $\frac{1}{2} (8 + 9) \cdot c = 61,5 \text{ Å}$ beruht einerseits in Interpolationsfehlern bei Entnahme der Punktlagen aus der FOURIER-Projektion in [22]. Zum anderen äußern sich in der Abweichung vom Idealwert die in Gl. (9) ausgedrückten Variationen. Bei den hier bestimmten Werten ist

$$(34a) \quad \tau_P + \tau_Q = \omega_P + \omega_Q = 2\omega = 19,13^\circ,$$

daher nach Tab. 1 und Gl. (9b)

$$(34b) \quad \delta(\tau_P + \tau_Q) = \delta(2\omega) = 20,32 - 19,13 = 1,19^\circ.$$

Einer so geringen Abweichung vom Idealfall (9c) ist die Antigoritwelle ohne weiteres fähig. Wir werden sogar zeigen, daß Schwankungen dieser Art auftreten können bzw. müssen, und für diese obere Schranken angeben.

4. Beweis für die Unabhängigkeit der mittleren Krümmung von der nur annäherungsweise bestimmten Gestalt der Antigoritwelle

Die Analyse der Krümmung der Antigoritwelle stützte sich auf die Ergebnisse der in [22] durchgeführten FOURIER-Synthese, bei der wir trotz der Tatsache, daß die eine Halbwelle (—) aus 9 Tetraedern, die andere (—) aus 8 Tetraedern besteht, angenommen haben, daß beide Halbwellen ihrer Gestalt nach durch zweizählige Drehung um (oder Inversion am) Punkt K von Abb. 1 auseinander hervorgehen. Dies ist in Wirklichkeit nicht streng erfüllt. Wir hatten jedoch in [22] gezeigt, daß die wirkliche Gestalt der Antigoritwelle von der zweizähligen Gestalt nur minimal abweicht. Wir wollen nun noch zeigen, daß die mittlere Krümmung von diesen geringfügigen Gestaltdifferenzen unabhängig ist. Von vornherein ist zu erwarten, daß sich die lokal verschiedenen Krümmungsdifferenzen zwischen beiden in summa aufheben.

Bei der zweizähligen Näherung ist die Krümmung eine ungerade Funktion

$$(35a) \quad k(x) = -k(-x).$$

Diese Beziehung gilt in Wirklichkeit nicht streng; aber wir können die wirkliche Gestalt einer jeden Halbwelle mit der zugehörigen Krümmung durch eine antizweizählige Variation aus der zweizähligen Gestalt hervorgehen lassen, wie es in [22] beschrieben wurde.

Für die Krümmung übernehmen wir (19d), fassen diese Beziehung aber im Sinne der bekannten Variationsprobleme als Funktion von x , z' und z'' auf:

$$(35b) \quad k(x) \rightarrow k(x, z', z'') = \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}}.$$

Für die mittlere Krümmung verwenden wir hier eine der Gl. (20b) gleichwertige Definition

$$(35c) \quad \bar{k} = \frac{1}{A} \int_{-A/2}^{+A/2} k(x, z', z'') dx.$$

$k(x, z', z'')$ sei nun die zweizählige Krümmungsfunktion (die wir kennen), z' darin die Tangente, z'' deren Ableitung. Wir führen sie in die „richtige“ Krümmung über, indem wir die Gestaltfunktion $z(x)$ durch $z(x) + \alpha \cdot \zeta(x)$ ersetzen. Dann folgt für die Tangente

$$(35d) \quad z'(x) \rightarrow z'(x) + \alpha \cdot \zeta'(x)$$

und ihre Ableitung

$$(35e) \quad z''(x) \rightarrow z''(x) + \alpha \cdot \zeta''(x).$$

Da jeweils im Abstand der Überperiode A Identität erreicht sein muß, d. h.

$$(35f) \quad z(x + A) = z(x) \quad \zeta(x + A) = \zeta(x),$$

wählen wir als Randbedingung

$$(35g) \quad \zeta(x) = 0 \text{ für } x = -A/2 \text{ und } +A/2.$$

Für die mittlere Krümmungsdifferenz der „richtigen“ und genäherten Antigoritwelle ergibt sich daraus

$$(36a) \quad \bar{k}(\alpha) - \bar{k}(0) = \frac{1}{A} \int_{-A/2}^{+A/2} \{k(x, z' + \alpha \zeta', z'' + \alpha \zeta'') - k(x, z', z'')\} dx$$

oder, wenn wir die linke Seite und das erste Glied im Integranden in eine Taylorreihe entwickeln, wegen $\alpha \ll 1$

$$(36b) \quad \frac{d\bar{k}}{d\alpha} = \frac{1}{A} \int_{-A/2}^{+A/2} \left\{ \frac{\partial k}{\partial z'} \cdot \zeta' + \frac{\partial k}{\partial z''} \cdot \zeta'' \right\} dx.$$

Soll unsere Behauptung nun zutreffen, daß die mittlere Krümmung unabhängig von der nicht ganz genau bestimmten Gestalt der Antigoritwelle (d. h. jetzt unabhängig von α) ist, so muß die rechte Seite von (36b) identisch verschwinden. Dies zeigen wir, indem wir das zweite Glied von (36b) zunächst partiell integrieren. Es folgt

$$\int_{-A/2}^{+A/2} \frac{\partial k}{\partial z''} \zeta'' dx = \frac{\partial k}{\partial z''} \zeta' \Big|_{-A/2}^{+A/2} - \int_{-A/2}^{+A/2} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial k}{\partial z''} \right) \zeta' dx$$

und bei Einsetzen in (36b)

$$(36c) \quad \frac{d\bar{k}}{d\alpha} = \frac{1}{A} \left\{ \frac{\partial k}{\partial z''} \zeta' \Big|_{-A/2}^{+A/2} + \int_{-A/2}^{+A/2} \left[\frac{\partial k}{\partial z'} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial k}{\partial z''} \right) \right] \zeta' dx \right\}.$$

Aus (35b) leiten wir ab

$$(36d) \quad \frac{\partial k}{\partial z'} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial k}{\partial z''} \right) = -3 \frac{z' z''}{(1 + z'^2)^{3/2}}.$$

Obwohl es sich bei unserer Argumentation um eine Variante des gewöhnlichen Variationsproblems handelt, bei dem α nach Null überführt wird, gilt also auch hier die EULERSche Differentialgleichung

$$(36e) \quad \frac{\partial k}{\partial z'} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial k}{\partial z''} \right) = 0,$$

so daß das Integral auf der rechten Seite von (36c) identisch verschwindet. Es bleibt nun noch zu zeigen, daß auch das erste Glied von (36c) verschwindet. Aus (35b) folgt dazu

$$\frac{\partial k}{\partial z''} = 1/(1 + z'^2)^{3/2}.$$

Die Periodizität (35f) überträgt sich auch auf die Ableitungen von z und ζ , d. h. $z'^2(A/2) = z'^2(-A/2)$ und $\zeta'(A/2) = \zeta'(-A/2)$.

Daher

$$(36f) \quad \frac{\partial k}{\partial z''} \zeta' \Big|_{-A/2}^{+A/2} = 0.$$

Infolgedessen ist auch $d\bar{k}/d\alpha = 0$ und

$$(36g) \quad \int_0^\alpha \frac{d\bar{k}}{d\alpha} d\alpha = \bar{k}(\alpha) - \bar{k}(0) = 0 \text{ oder } \bar{k}(\alpha) = \bar{k}(0)^{12}.$$

Satz 6: Die mittlere Krümmung der Antigoritwelle ist unabhängig von der nur näherungsweise bestimmten Gestalt.

Gerade dieser Satz mit seinen schwerwiegenden Konsequenzen berechtigt uns nachträglich zu der in [22] ausgesprochenen Behauptung, daß eine weitere Detailuntersuchung und Parameterverfeinerung im Hinblick auf die Bauprinzipien des Antigorits nichts wesentlich Neues gebracht hätte. Für alle Funktionen, die von der mittleren Krümmung abhängen, gilt dieselbe Invarianzeigenschaft.

5. Rückblick und Vorschau

Die Ausführungen in den vorhergehenden Abschnitten haben gezeigt, daß sich der Antigorit mit der Überperiode $A = A_{17} = 43,3 \text{ \AA}$ nur als ein einziges Glied einer ganzen (diskreten) Überstrukturfolge mit den Überperioden $A = A_m$ auffassen läßt. Es ergab sich dabei, daß für diese Überstrukturmannigfaltigkeit eine Reihe von dimensionslosen Größen konstant bleibt. Sind diese Größen für „einen“ Antigorit bestimmt, so sind sie innerhalb der durch Gl. (9) zum Ausdruck gebrachten Schwankungen zugleich für „alle“ Antigorite bestimmt. Ein einziger Antigorit repräsentiert also alle Antigorite.

Unsere Untersuchungen, vor allem die der mittleren Krümmung der Antigoritwelle, bezogen sich auf fertig im Kristallverband vorliegende Atomnetze und haben damit statischen Charakter. Bei der FOURIER-Analyse zeigte sich nun, daß der mittlere Krümmungsradius (33c) einerseits mit dem durch (10a) eingeführten scheinbaren Radius r einer kreiszylindrisch gedachten Halbwelle und andererseits mit dem scheinbaren mittleren Krümmungsradius \bar{r} von Gl. (11a), die sich auf eine Halbwelle mit Krümmungsexzeß bezieht, übereinstimmt. Dies rechtfertigt nachträglich die Definitionen (10a) und (11a), die beide besagen, daß sich die Antigoritwelle bezüglich ihrer mittleren Krümmung durch eine kreiszylindrische Halbwelle (ohne) oder eine Halbwelle mit Krümmungsexzeß ersetzen läßt, wobei sich im letzteren Fall — wie geschehen — den Tangentenwinkeln der Wendepunkte scheinbare Radien zuordnen lassen. Ihre halbe Summe, scheinbarer mittlerer Krümmungsradius \bar{r} genannt, ist gleich dem wirklichen mittleren Krümmungsradius.

¹²⁾ Gl. (36g) zeigt den Grund, warum bei unserem „variieren Variationsproblem“ die EULERSche Differentialgleichung gilt; denn diese Gleichung bringt ja gerade die Unabhängigkeit von α zum Ausdruck. Also kann α auch Null sein wie bei den gewöhnlichen Variationsproblemen. Bei diesen geht man von der (unbekannten) „richtigen Funktion“ ($\alpha = 0$) aus, variiert diese mit $\alpha (\neq 0)$ und einer Hilfsfunktion $\zeta(x)$ und gewinnt daraus die EULERSche Diff.-Gl. Wir sind den umgekehrten Weg gegangen, indem wir von einer angenäherten Funktion ausgingen und diese mit α und $\zeta(x)$ variierten. Interessant ist dabei, daß α und $\zeta(x)$ nicht bekannt zu sein brauchen; wir müssen nur wissen, daß sie klein sind — diese Bedingung war aber erfüllt.

Die durch (18) zum Ausdruck gebrachte (ungefähre) Gleichheit von r (ohne) und \bar{r} (mit Krümmungsexzeß) bedeutet nun nichts anderes, als daß bei Entstehung desselben — das ist gleichbedeutend mit dem Übergang der Antigoritwelle in die endgültige im Kristallverband vorliegende Gestalt — der mittlere Krümmungsradius praktisch erhalten bleibt. Interessant hierzu ist die Feststellung in den Gl. (32a—d), wonach die Radienmaxima und -Minima symmetrisch zum mittleren Radius liegen. Die Antigoritwelle ist also bestrebt, den Schwerpunkt ihrer Krümmung zu erhalten. Wir gehen jetzt noch einen Schritt zurück: In der ersten Phase seiner Entstehung (kurz nach der Keimbildung und einsetzender Krümmung), wo der Antigorit noch nichts von seinem zukünftigen kristallinen Zustand „weiß“, besteht kein Grund, daß die Krümmung nicht kreiszylindrisch erfolgt. Der ursprüngliche Krümmungsradius r_0 muß daher mit dem scheinbaren Radius r einer kreiszylindrischen Halbwelle (Gl. 10a) übereinstimmen:

$$(37) \quad r_0 \rightarrow r \rightarrow \bar{r} \text{ mit } r_0 = r \simeq \bar{r}.$$

Satz 7: Der ursprüngliche Krümmungsradius r_0 und der endgültige im Kristallverband vorliegende mittlere Krümmungsradius \bar{r} der Antigoritwelle stimmen überein¹⁰⁾.

Damit wird sich das folgende Kapitel befassen. Für dieses nehmen wir aus Satz 7 voraus: Für die Auswahl einer bestimmten Überperiode aus der gesamten Überperiodenfolge ist die ursprüngliche Krümmung maßgebend. Daher müssen bei der Entstehung eines bestimmten Antigorits bestimmte, innerhalb enger Grenzen schwankende Bildungsbedingungen herrschen. Im anderen Fall ist ein gleichzeitiges Nebeneinander verschiedener Antigorite im „antigoritischen Serpentin“ zu erwarten.

Eine für das folgende Kapitel wichtige Beziehung leiten wir noch aus der Bogenlänge $s = \omega \cdot r$ einer Halbwelle ab, für die sich nach (27c) $s = \omega \cdot m \cdot \bar{c}$ ergab. Die gesamte Bogenlänge der Doppelhalbwelle ist also

$$(38a) \quad 2s = 2\omega \cdot m \cdot \bar{c}.$$

Andererseits wird diese durch m Tetraeder mit der (gekrümmten) Kantenlänge $a_1/2$ von Tab. 2 gebildet (a_1 ist nach den früheren Ausführungen mit a zu identifizieren). Also ist auch

$$(38b) \quad 2s = m \cdot a/2.$$

Gleichsetzen liefert

$$(38c) \quad 2\omega \bar{c} = a/2 \text{ oder } 2\omega = \frac{a}{2\bar{c}}.$$

Diese Relation läßt sich zur Bestimmung von \bar{c} auswerten, man erhält mit den Werten von Tab. 1 und 2 ($a_1 = a$)

$$(38d) \quad \bar{c} = 7,21 \text{ \AA},$$

was den Wert von (24d) bestätigt und die dortige Sinusmittelung von c rechtfertigt. Gleichung (38c) hat aber eine noch viel entscheidendere Bedeutung, sie ergab sich hier aus der Statik der Antigoritwelle im Kristallver-

band; aber sie ist auch dynamisch bedeutend. Wir werden im folgenden Kapitel sehen, daß sie bei der Beendigung des vorkristallinen und Beginn des kristallinen Zustandes eine Rolle spielt.

II. Die diskrete Überstrukturfolge der antigoritischen Serpentine und ihr Bildungsmechanismus

1. Diskrete Überperioden — experimentell

Da der Antigorit zumeist nur submikroskopisch kleine Bereiche mit kristalliner Ordnung und nur selten einmal Einkriställchen aufweist, die sich zu Einkristallaufnahmen eignen, schien die röntgenographische Untersuchungsmethode zu mühsam. Die folgenden Untersuchungsergebnisse wurden daher mit Hilfe der Elektronen-Feinstrahlbeugungsmethode (Strahlenbündel in der Größenordnung $1\ \mu$) gewonnen. Auch von anderer Seite — ZUSSMAN, BRINDLEY und COMER [39] — wurde dieser Weg zur Serpentinuntersuchung eingeschlagen. Als Nachteil muß bei dieser Methode wegen des plattigen Habitus des Antigorits nach (001) in Kauf genommen werden, daß ohne besondere Drehvorrichtung für den Objekthalter des Elektronenmikroskops nur die (HK0)¹⁾ des Beugungsbildes aufgenommen werden können. Dies stört jedoch nicht unsere Untersuchung, da wir nur darauf ausgehen, die Existenz verschiedener Überperioden experimentell aufzuzeigen.

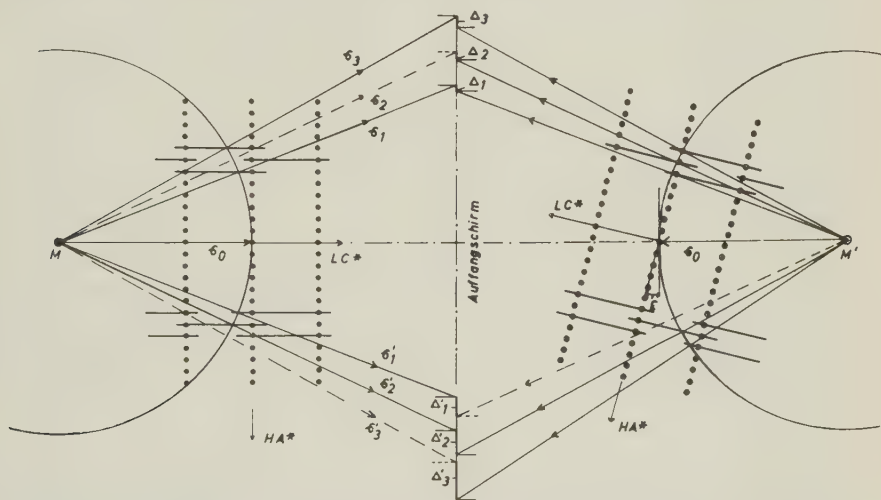


Abb. 8: Zur Reflexverschiebung senkrecht (linke Seite) und schräg (rechte Seite) durchstrahlter Kristallplättchen (übertriebene Darstellung). EWALDSche Ausbreitungskugeln (Mittelpunkte M und M') in symmetrischer Stellung zum Auffangschirm. ϵ_0 Einfallrichtung; $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ Beugungsrichtungen. Verschiebungen $\Delta_1 < \Delta_2 < \Delta_3$; $\Delta'_1 < \Delta'_2 < \Delta'_3$. Eingetragene Punktreihen = Ausschnitt des reziproken Gitters A^*, C^* .

Der eingeschlagene Weg vom Herauslösen des Antigorits aus der Probe läßt sich kurz, wie folgt, beschreiben: Mörserung, Feinsiebung, Aufschlammung einer winzigen Menge in etwa 10 cm³ aqua dest., etwa 2—5 min lange Ultrabeschallung und anschließend ebensolange Zentrifugierung. Die Ultrabeschallung erwies sich vorteilhaft für die Feinzergliederung noch vorhandener „größerer Zusammenballungen“ und die Zentrifugierung für die nötige Verdünnung der feinen Suspension.

Die Abb. 10 bis 17 zeigen einen Ausschnitt aus der vorgenommenen Serpentinuntersuchung¹³⁾: Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes etwa 20 Å bei 100 kV, Vergrößerung etwa 23 000 : 1. Als Objektträgerfolien dienten (zur Persistenzerhöhung) mit Siliziumoxyd bedampfte Kolloidumhäutchen. Abb. 10 bis 16 zeigt verschiedene Antigorite, Abb. 17 einen Serpentin ohne Überstruktur, der zunächst mit „gemeiner Serpentin“ bezeichnet werden soll. In einigen Abbildungen äußert sich die Anwesenheit von Chrysotil neben Antigorit. Die Ergebnisse des Untersuchungsausschnittes sind in Tab. 4 (Seite 236 und 237) zusammengestellt, die dort eingetragenen gemessenen Überperioden wurden aus dem Beugungsbild auf folgende Weise bestimmt: Wie erwähnt, erscheinen im Beugungsbild nur die (HKO), die uns gestatten, die reziproken Gitterperioden A* und B* zu bestimmen. Ihnen zugeordnet sind die kristallinen Perioden A und B. Bei einem (!) Antigorit von Mikonui (auch von einem (!) der Burgumer Alpe) kennen wir die Strukturdaten aus röntgenographischen Messungen

$$(1a) \quad A = A_{17} = 43,3 \pm 0,2 \text{ Å}, B = 9,23 \text{ Å}, C = 7,27 \text{ Å}; \beta = 90^\circ + \beta' = 91,6^\circ,$$

Da die Struktur monoklin ist, ist

$$(1b) \quad A^* = 1/A \cdot \sin \beta, \quad B^* = 1/B \quad \text{und} \quad C^* = 1/C \cdot \sin \beta.$$

Infolgedessen

$$(1c) \quad A = \frac{B^*}{A^*} \cdot \frac{B}{\sin \beta}.$$

Für die Überperioden A_m müssen wir hierin zunächst alle Größen mit dem Index m versehen, dann steht

$$(1d) \quad A_m = \frac{B_m^*}{A_m^*} \cdot \frac{B_m}{\sin \beta_m}.$$

Im I. Kapitel wurde nun gezeigt, daß β_m weitgehend von der Überperiode, d. h. jetzt von m unabhängig ist: $\beta_m = \beta = 1,6^\circ$. Dasselbe dürfen wir bei dem in Tab. 4 angeführten Intervall $m = 13, \dots, 17$ für B_m annehmen: B_m = B = 9,23 Å. Somit

$$(1e) \quad A_m = \frac{B^*}{A_m^*} \cdot \frac{B}{\sin \beta}.$$

Wegen des plattigen Habitus des Antigorits nach (001) werden die Kristallplättchen vom Elektronenstrahl praktisch senkrecht durchsetzt, so daß wir

¹³⁾ Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN danke ich für die Erlaubnis, die elektronenoptischen Untersuchungen am Siemens-UM 100 im EDUARD ZINTL-Institut durchzuführen, Herrn Dr. KÜHN für Umbau des Elektronenmikroskopes auf Feinstrahlbeugung und Fräulein HEIDEKLANG für tatkräftige Unterstützung.

im Beugungsbild B^* und A_m^* nahezu richtig messen. Wir lassen jedoch eine Schwankung für die nicht strenge Parallelität zwischen reziproker Gitterebene (A_m^* , B^*) und Auffangschirm (Fotoplatte) des Beugungsbildes zu. Wir messen also nicht A_m^* bzw. B^* , sondern

$$(1f) \quad A_{m,g}^* = A_m^* / \cos \varepsilon_1 \quad \text{bzw.} \quad B_g^* = B^* / \cos \varepsilon_2,$$

wenn ε_1 bzw. ε_2 die Winkel zwischen $A_{m,g}^*$ und A_m^* bzw. B_g^* und B^* sind. (1f) und (1e) liefern dann

$$(1g) \quad A_m = \frac{B_g^*}{A_{m,g}^*} \cdot \frac{\cos \varepsilon_2}{\cos \varepsilon_1} \cdot \frac{B}{\sin \beta}.$$

Wie schwerwiegend die Konsequenzen für die Bestimmung einer Überperiode sein können, illustriert Abb. 8, die links einen senkrecht und rechts einen schräg durchstrahlten Kristall (Neigungswinkel ε) zur Darstellung bringt. Bei eindimensionaler Schichtfehlordnung, die auch beim Antigorit auftritt (Abb. 9), erhöhen sich die Schwierigkeiten noch dadurch, daß gebietsweise die Reflexe parallel C^* zerfließen. Es handelt sich hier um die (HKL) für $K \neq 3n$, bei denen „a bicycle-chain like streak formation“ [2] auftritt, wofür die Wellung der Schichten verantwortlich ist [24]. In Abb. 8 ist ein Ausschnitt dieser streak-Anordnung eingetragen. Der Durchstoßpunkt eines solchen streaks durch die EWALDSche Ausbreitungskugel variiert mit der Schräglage des Kristalls, so daß auf dem Auffangschirm Reflexe entstehen, die keinen ganzzahligen reziproken Gitterpunkten entsprechen. Dies gilt sogar auch für senkrecht durchstrahlte Kristallplättchen, wie man in Abb. 8 links erkennt. Bei der Bestimmung der Überperiode ist daher bei diesen „Reflexen“ ($K \neq 3n$) Vorsicht geboten, andererseits gestatten gerade diese „Reflexe“, die oben eingeführten Neigungswinkel ε_1 und ε_2 zu bestimmen! Nun sind die Verhältnisse bei der Elektronenbeugung nicht so ungünstig wie in Abb. 8, da die Wellenlänge von 100-kV-Elektronen sehr klein (0,037 Å) ist und daher die EWALDSche Ausbreitungskugel einen sehr großen Radius hat. Demzufolge ist die Verschiebung im Zentralgebiet des Beugungsbildes „kaum spürbar“, aber im Hinblick auf die großen Überperioden des Antigorits „nicht unspürbar“ (zumal in diesem Gebiet außerdem kleine Meßfehler noch eine große Wirkung auf das Meßresultat haben). Für größere Beugungswinkel — d. h. in der Sprache der Elektronenbeugung für $2\vartheta \sim 2^\circ$ — treten andere Schwierigkeiten auf, da hier bereits, auch bei senkrechter Durchstrahlung, die Reflexe (HK 1) mit den (HK0) in Konkurrenz treten. Speziell bei der Überperiode $A = 43,3$ Å erscheint z. B. schon bei einem Neigungswinkel $\varepsilon_1 \sim 5^\circ$ ($\varepsilon_2 = 0^\circ$) auf der einen Seite des Beugungsbildes die Reflexgruppe (H00) für $H \sim 50$, auf der anderen Seite dagegen diejenige von (H01) für $H \sim 50$; für $\varepsilon_1 \sim 11^\circ$ gilt das Entsprechende schon für $H = 30$! Es empfiehlt sich, zur Ausschaltung derartiger Irrtümer stets das reziproke Gitter aufzuzeichnen. Eine Verwechslung von (H00) mit (H01) bringt im vorliegenden Fall bereits einen Meßfehler von 0,2–0,3 Å für $H \sim 50$ und von 0,9 Å für $H \sim 30$! Es wurden daher Beugungsbilder, die bezüglich der Winkel ε_1 und ε_2 zu Bedenken Anlaß gaben, von der Messung ferngehalten und nur diejenigen von praktisch senkrecht durchstrahlten Kristallen verwendet. Unter

b) Mittelwerte*)

A_m für verschiedene Antigorite

m	\bar{A}_m (in Å)
13	33,7
14	35,5
15	38,3
16	41,1
17	43,1

*) Nach ZUSSMAN, BRINDLEY und COMER [39]

**) Bei der längsten Überperiode von AM, 48,4 Å, handelt es sich um die gelblich-grüne Komponente dieser Probe.

- SH = Serpentin im Hornfels vom Harz, ein Kluftantigorit (Fasertextur || B)
- AK = Antigorit im Serpentinestein vom Gulsensteinbruch bei Kraubath (enthält „Gemeinen Antigorit“)
- BoN = Bowenit Neuseeland, ein Antigorit mit „Gemeinem Antigorit“
- WT = Williamsit Texas, wenig Antigorit, vorwiegend „Gemeiner Antigorit“
- SK = Serpentin Kraubath, ein Antigorit mit Fasertextur || B (kein Kluftantigorit), kalkig durchtränkt
- AZ = Antigorit Zermatt, Schweiz, ein Blätterantigorit (stress) mit Magnetit-Einkristallen
- SNY = Serpentin Wey Grac, New Jersey, ein Antigorit
- PiWuF = Pikrosmin von Wurlitz, Fichtelgebirge, ein Gemisch aus Antigorit, „Gemeinem Serpentin“ und Chrysotil
- ARy = Antigorit von Rympfischhorn bei Zermatt, Schweiz, Blätterantigorit (stress) wie AZ
- ABA = Antigorit von der Burgumer Alpe bei Pfitsch, Tirol
- AM = Cropp River Mikonui, Neuseeland, Antigorit
- AA = Antigorit vom Vallea d'Antigorio, Piedmont
- SOI = Serpentin von Oberitalien, ein Antigorit; enthält etwas Chrysotil
- APg = „Antigorit“ von Preg bei Knittelfeld, Steiermark, „Gemeiner Antigorit“, Antigorit bisher nicht gefunden

Einbeziehung aller Fehlerquellen ergab sich an Stelle von Gl. (1g) die Intervallgleichung

$$(1h) \quad A_{m,g} \cdot (1 - 0,01) \leq A_m \leq A_{m,g} \cdot (1 + 0,01),$$

worin

$$(1i) \quad A_{m,g} = \frac{B_g^*}{A_{m,g}^*} \cdot \frac{B}{\sin \beta}$$

die gemessene Überperiode ist. Es muß hier — mit Rücksicht auf die strukturtheoretisch erwartete diskrete Überperiodenfolge der exakten Antigorite, d. h. derjenigen mit scharf definiertem Übergitter — mit Nachdruck betont werden, daß bei unsorgfältiger Vermessung der Beugungsbilder der diskrete Charakter allzuleicht verwischt wird. Auf kontinuierliche Überperioden-Zwischenwerte können wir erst an späterer Stelle eingehen.

Durch die Gl. (1g, h, i) haben wir uns von Eichmessungen am Elektronenmikroskop befreit, da wir B und β als bekannte Konstante ($9,23 \text{ \AA}$ und $91,6^\circ$) ansehen und B_g^* und $A_{m,g}^*$ messen können. Das Resultat der Messungen zeigt Tab. 4; den dort eingetragenen A_m -Werten kommt das durch (1h) gegebene Unschärfe-Intervall zu. Zum Vergleich zeigt Tab. 5 die strukturtheoretisch vorausberechneten A_m -Werte neben anderen struktureometrischen Größen und der (idealen) strukturchemischen Formel S_m des reinen Mg-Antigorits. Der Vergleich der A_m -Werte in beiden Tabellen zeigt eine die Erwartung übertreffende gute Übereinstimmung. Gleichzeitig erkennt man die ausgeprägte Differenzierung der Antigorite verschiedener Herkunft innerhalb des „Antigoritwellen-Spektrums“; die einen sind betont „kurzwellig“, andere „mittelwellig“ und andere betont „langwellig“. Tab. 4 zeigt zwar nur das Ergebnis eines Untersuchungsausschnittes, und es ist möglich, daß durch weitere Untersuchungen zu den eingetragenen Überperioden die eine oder die andere in der Nachbarschaft gelegene hinzukommt; am Charakter der Differenzierung innerhalb des Spektrums dürfte sich jedoch nichts Wesentliches mehr ändern. Die Bedeutung des Antigoritwellen-Spektrums für die Geologie liegt auf der Hand — darüber im Kap. III.

Der Kluftantigorit vom Harz (SH in Tab. 4), dessen Fasern ($\parallel B$) — wahrscheinlich durch Scherbewegung der Kluftwände — z. T. S-förmig verbogen sind, scheint unter ausgesprochen heterogenen Bildungsbedingungen entstanden zu sein. Man erkennt dies daran, daß neben dem betonten Kurzwelligegebiet auch die Überperioden $A = 43 \text{ \AA}$ und 51 \AA auftreten. Bei letzterer ist jedoch nicht sicher, ob sie gemäß unserer Terminologie durch eine einzige Antigoritwelle als A_{20} -Periode erklärbar ist oder ob hier zwei hintereinander liegende verschiedenartige sinusähnliche Wellen, die wir zur eindeutigen Charakterisierung mit Doppelwelle bezeichnen wollen, diese große Überperiode (Doppel-Überperiode) bilden; das letztere ist wahrscheinlicher. Nach Tab. 5 kämen hierfür die Überperioden A_9 und A_{11} in Frage: $A = 22,9 + 28,0 \sim 51 \text{ \AA}$. Die strukturchemische Formel wäre dann nicht S_{20} , sondern $\frac{1}{2}(S_9 + S_{11})$. Es muß jedoch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß beide Wellen innerhalb der Doppelwelle ein gemeinsames Tetraeder besitzen und daß daher die Doppel-Überperiode

Tab. 5. Diskrete Überperiodenfolge

m	$r_m/2$ in Å	A_m in Å	$2 s_m/2$ in Å	S_m
1	—	—	—	—
2	7,2	5,09	5,13	$2 \cdot \text{Mg}_{3/2}(\text{OH})_{2/2}\text{Si}_2\text{O}_5$
3	10,8	7,65	7,70	$3 \cdot \text{Mg}_{6/3}(\text{OH})_{6/3}\text{Si}_2\text{O}_5$
4	14,4	10,18	10,26	$4 \cdot \text{Mg}_{9/4}(\text{OH})_{10/4}\text{Si}_2\text{O}_5$
5	18,1	12,74	12,82	$5 \cdot \text{Mg}_{12/5}(\text{OH})_{14/5}\text{Si}_2\text{O}_5$
6	21,6	15,28	15,38	$6 \cdot \text{Mg}_{15/6}(\text{OH})_{18/6}\text{Si}_2\text{O}_5$
7	25,2	17,83	17,95	$7 \cdot \text{Mg}_{18/7}(\text{OH})_{22/7}\text{Si}_2\text{O}_5$
8	28,9	20,4	20,5	$8 \cdot \text{Mg}_{21/8}(\text{OH})_{26/8}\text{Si}_2\text{O}_5$
9	32,5	22,9	23,1	$9 \cdot \text{Mg}_{24/9}(\text{OH})_{30/9}\text{Si}_2\text{O}_5$
10	36,1	25,5	25,7	$10 \cdot \text{Mg}_{27/10}(\text{OH})_{34/10}\text{Si}_2\text{O}_5$
11	39,7	28,0	28,2	$11 \cdot \text{Mg}_{30/11}(\text{OH})_{38/11}\text{Si}_2\text{O}_5$
12	43,3	30,6	30,8	$12 \cdot \text{Mg}_{33/12}(\text{OH})_{42/12}\text{Si}_2\text{O}_5$
13	46,9	33,2	33,4	$13 \cdot \text{Mg}_{36/13}(\text{OH})_{46/13}\text{Si}_2\text{O}_5$
14	50,5	35,8	36,0	$14 \cdot \text{Mg}_{39/14}(\text{OH})_{50/14}\text{Si}_2\text{O}_5$
15	54,1	38,3	38,5	$15 \cdot \text{Mg}_{42/15}(\text{OH})_{54/15}\text{Si}_2\text{O}_5$
16	57,7	40,8	41,0	$16 \cdot \text{Mg}_{45/16}(\text{OH})_{58/16}\text{Si}_2\text{O}_5$
17	61,4	43,3	43,6	$17 \cdot \text{Mg}_{48/17}(\text{OH})_{62/17}\text{Si}_2\text{O}_5$
18	65,0	45,9	46,2	$18 \cdot \text{Mg}_{51/18}(\text{OH})_{66/18}\text{Si}_2\text{O}_5$
19	68,5	48,4	48,7	$19 \cdot \text{Mg}_{54/19}(\text{OH})_{70/19}\text{Si}_2\text{O}_5$
20	72,1	51,0	51,3	$20 \cdot \text{Mg}_{57/20}(\text{OH})_{74/20}\text{Si}_2\text{O}_5$
25	90,2	63,6	64,1	$25 \cdot \text{Mg}_{72/25}(\text{OH})_{94/25}\text{Si}_2\text{O}_5$
30	108,2	76,5	77,0	$30 \cdot \text{Mg}_{87/30}(\text{OH})_{114/30}\text{Si}_2\text{O}_5$
35	126,3	89,3	89,8	$35 \cdot \text{Mg}_{102/35}(\text{OH})_{134/35}\text{Si}_2\text{O}_5$
40	144,4	102,0	102,6	$40 \cdot \text{Mg}_{117/40}(\text{OH})_{154/40}\text{Si}_2\text{O}_5$
45	162,4	114,5	115,3	$45 \cdot \text{Mg}_{132/45}(\text{OH})_{174/45}\text{Si}_2\text{O}_5$
50	180,4	127,4	128,2	$50 \cdot \text{Mg}_{147/50}(\text{OH})_{194/50}\text{Si}_2\text{O}_5$
100	360,0	255,0	256,4	$100 \cdot \text{Mg}_{297/100}(\text{OH})_{394/100}\text{Si}_2\text{O}_5$
∞	∞	∞	∞	$\infty \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$

durch Addition von $A_{9,5}$ und $A_{10,5}$ (die beide für sich — wie durch die halbzahligen Indizes zum Ausdruck kommt — nicht existieren könnten) entsteht. Dies ist sogar das wahrscheinlichere. Allgemein lauten also für Doppel-Überperioden die beiden Möglichkeiten

$$(2a, b) \quad A = A_{m-1} + A_{m+1} \text{ oder } A = A_m - \frac{1}{2} + A_m + \frac{1}{2}.$$

Gerade durch den zweiten Fall hiervon wird die innige Wechselwirkung zwischen den beiden verschiedenartigen Wellen der Doppelwelle zum Ausdruck gebracht, die beide Wellen zu einer neuen Struktureinheit in Gestalt der Doppelwelle werden läßt.

Ähnliche Heterogenitäten wie beim Antigorit vom Harz scheinen auch beim Antigorit von Kraubath (AK in Tab. 4) vorzuliegen, bei dem außerdem noch ein „Gemeiner Antigorit“ auftritt, oder auch beim Pikrosmin von

Wurlitz (PiWuF), der neben „Gemeinem Antigorit“ zusätzlich noch Chrysotil enthält, während der „Antigorit“ von Preg (APg) nach bisherigen Ergebnissen nur aus „Gemeinem Antigorit“ zu bestehen scheint und nicht in die Rangordnung der Antigorite fällt; er hätte die chemische Formel des Talkes (Tab. 5), ist aber als „Kurzwellen-Antigorit“ strukturell nicht existenzfähig (3. Abschn. dieses Kap.).

Bei den elektronenoptischen Untersuchungen zeigte es sich, daß nach längerer Bestrahlung die Überstruktureflexe der Antigorite nach und nach verschwinden. Dies ist jedoch bei einer Bestrahlungserwärmung im Elektronenmikroskop auf einige hundert Grad nicht verwunderlich, der Antigorit wird hier schon thermisch abgebaut. Die Abbautemperatur kann dabei durchaus tiefer liegen als bei der Differentialthermoanalyse, da die winzigen Einzelexemplare im Elektronenmikroskop unter dauerndem Elektronenbombardement stehen.

2. Zur Bildung der diskreten Überperiodenfolge

Unter anderen charakteristischen Merkmalen der Antigoritwelle (Abb. 1) hatten wir im I. Kapitel gefunden, daß der Schichtabstand c zwischen den Antigoritwellen im Kristall nicht konstant ist, sondern zwischen zwei Grenzwerten schwankt. Er beträgt an den Wendepunkten P, Q und am Scheitel der Antigoritwelle

$$(3a) \quad c_P = 7,07 \text{ \AA} < c_Q = 7,22 \text{ \AA} < C = 7,27 \text{ \AA}.$$

Als Mittelwert ergab sich im I. Kap.

$$(3b) \quad \bar{c} = 7,21 \text{ \AA}.$$

Bei P und Q ist die c -Depression genannte Verkürzung dieses Abstandes am größten:

$$(3c) \quad \Delta c_P = 7,07 - 7,27 = -0,20 \text{ \AA} \quad \Delta c_Q = 7,22 - 7,27 = -0,05 \text{ \AA}.$$

Diese Struktureigenheiten werden uns noch beschäftigen. Zum Verständnis für das folgende wollen wir festhalten, daß die Krümmung k_0 einer einzigen Halbwelle des Antigorits (für sich allein betrachtet) in der vorkristallinen Phase, kurz nach Keimbildung kreiszylindrisch verlaufen wird. In Abhängigkeit von den Bildungsparametern (Druck p , Temperatur T , chemische Konzentration, ...) ist damit ein vorkristalliner (ursprünglicher) Krümmungsradius r_0 definiert. Es gibt nur ein r_0 ; denn eine gekrümmte Antigoritschicht kann eo ipso für ein und dieselben Bildungsbedingungen nicht gleichzeitig zwei stabile Krümmungen k_0 und k_0' aufweisen¹⁴⁾.

Zur Beschreibung der Verhältnisse in der vorkristallinen Phase bis zur Schwelle der kristallinen dienen uns die Abb. 18 und 19. Die erstere hiervon stellt die beiden linken Halbwellen — von Abb. 1 im instabilen Zustand ohne Krümmung dar. Beide sind durch die Mg-Koinzidenz-Brücke K zwischen den Tetraederspitzen T und \bar{T} bereits „starr“ miteinander gekoppelt.

¹⁴⁾ Es ist damit nicht gesagt, daß bei anderen Bildungsparametern der diesen zugeordnete Radius r_0' mit r_0 nicht übereinstimmen kann. Es gibt sicher Variationen der Bildungsparameter unter Erhaltung von r_0 : $r_0' = r_0$.

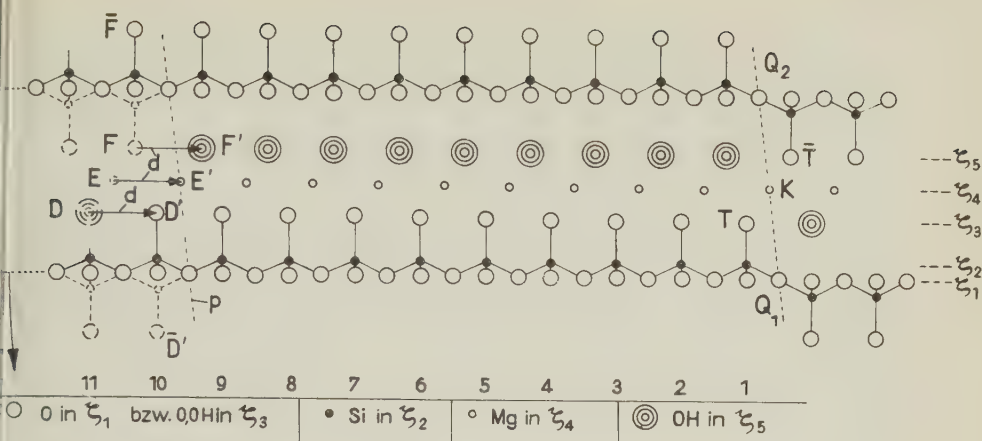


Abb. 18; Zur vorkristallinen Krümmung

Zwei instabile Halbwellen (ohne Krümmung) sind — ähnlich wie zwei Balken — durch die Mg-Brücke K „starr“ miteinander verbunden. Bei eintretender Krümmung gleiten D, E, F nach D', E', F', wo dreifache Punktlagenkoinzidenz eintritt. Dort findet der durch Gl. (4a) beschriebene elektroneutrale Ionenaustausch statt. In Verbindung damit klappen die Tetraeder um, und es beginnt nach links hin eine neue Halbwelle mit umgekehrter Atomnetzfolge. Die Lage von p wird durch die ursprüngliche Krümmung k_0 festgelegt. d = Gleitlänge.

Die Pfeile links weisen in die Richtung des stabilen Zustandes, d. h., sie geben die Bewegungsrichtung bei eintretender Krümmung an. Die Zahlenfolge 1, 2, ... am unteren Rand numeriert die Tetraeder der Halbwelle, wir interessieren uns — im Hinblick auf Abb. 1 — zunächst nur für die Umgebung des Tetraeders 10, links der Linie p, und nehmen an, daß die untere (gestreckte) Halbwelle bereits bis dahin vorgedrungen sei. Im stabilen Zustand hätte sie den Krümmungsradius r_0 . Weiterhin sei auch das Wachstum der oberen (gestreckten) Halbwelle bis zur Linie p vorgeschritten. Für sich allein würde sie denselben Radius r_0 wie die untere Halbwelle haben, ihr Krümmungszentrum M_2 ist jedoch gegenüber dem der unteren (M_1) um die Länge C verschoben (Abb. 19). Zwei Kreise mit gleichem Radius und verschiedenem Mittelpunkt überschneiden sich; das bedeutet für uns, daß die beiden Halbwellen von einer bestimmten Stelle ab einander durchdringen würden, was nicht eintreten kann. Sie sind höchstens einer maximalen Annäherung, d. h. einer maximalen c-Depression fähig, wie es durch die Linien g_1' und g_2'' von Abb. 19, die sich bei genügender Verlängerung überschneiden würden, angedeutet wird. Das Wachstum müßte infolgedessen abreißen, wenn nicht besondere Verhältnisse, auf die wir abzielen, ein Weiterwachsen gestatteten.

Wir führen nun die beiden Halbwellen von Abb. 18 aus dem gestreckten in den Zustand stabiler Krümmung k_0 über. Dabei durchgleiten die (zunächst materiellos) gedachten Punkte D, E, F die Strecke d (= Kantenlänge der Tetraeder) bis D', E', F'. Die Linie p sei die äußerste Grenze für die

c-Depression, so daß der Anbau des 10. Tetraeders mit der Spitze \bar{F} nicht mehr erfolgen kann. Das Wachstum würde dann bei p abreißen, und für die weitere Auskristallisation müßten sich neue Keime mit der dazu erforderlichen Keimbildungsenergie U_k bilden. Nun sahen wir jedoch, daß der Punkt F nach F' übergeht, der ein (OH)-Platz der unteren Halbwelle ist; andererseits ist F der Spiegelpunkt zur Spitze \bar{F} des nicht mehr anbaufähigen Tetraeders. Wir sehen hieraus, daß ein Weiterbau dann möglich wird, wenn das 10. Tetraeder umklappt, wodurch seine Spitze \bar{F} nach F übergeht. Da das jetzt materielle F (mit der Besetzung O_2OH) nach F' (mit der Besetzung $(OH)_3$) gleitet, bedeutet dies, daß sich die Atome der umgeklappten Tetraederspitzen in die Potentialmulden der bei F' verdrängten (OH)-Atome setzen. Volumenmäßig stellt dies praktisch keine Änderung dar, die Elektroneutralität jedoch würde dabei gestört: $O_2OH - (OH)_3 = -2H^+$. Da aber gleichzeitig der Punkt D (mit der Besetzung $(OH)_3$) nach D' (mit der Besetzung O_2OH) gleitet, wird das Defizit der Ladungen wieder aufgehoben: $(OH)_3 - O_2OH = +2H^+$. Die Tetraederspitzen bei D' klappen ihrerseits nach \bar{D}' um. Der Punkt E (mit der Besetzung Mg_3) geht nach E' (ebenfalls

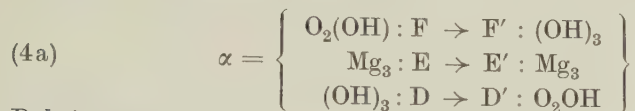
Abb. 19: Zur Auswahl einer bestimmten Überperiode durch die vorkristalline Krümmung k .

\bar{r}_0 , mittlerer Krümmungsradius gegen Ende der vorkristallinen Phase; g_1, g_2 parallele Geraden im Abstand \bar{c} als Spuren der O_1O_2 -Netze von Abb. 18; g'_1, g'_2 ihre Bilder bei Abrollung auf zwei konzentrischen Kreisen mit den Radien \bar{r}_0 und $\bar{r}_0 + \bar{c}$; g'_2 Bild der Geraden g_2 mit dem Krümmungszentrum M_2M_1 und dem Radius \bar{r}_0 ; $M_1M_2 = S_1S_2 = C$ (=Schichtperiode); der im monoklinen Kristall vorliegende Winkel β ist nicht berücksichtigt, da es in der vorkristallinen Phase kein β gibt. $P_1K_1 + K_2P_2 = P'_1P'_2 = Q_1Q_2 = \bar{c}$ = mittlerer Schichtabstand der gekrümmten Halbwellen. $Q_1P'_1$ = Sehnenlänge und zugleich halbe Überperiode ($A/2$) nach Übergang in die kristalline Phase; $Q_1P_1 = l_1 = s_1$ = Bogenlänge der kreiszylindrischen unteren Halbwelle von Abb. 18; Q_2P_2 dasselbe für die obere Halbwelle — sie ist zunächst länger als l_1 : $l_2 = s_2 > l_1$, beim Übergang in den kristallinen Zustand wird sie wieder abgebaut (Tetraederumklappung) und dann gleich l_1 . c_φ = Schichtabstand zwischen zwei Halbwellen (mit unterschiedlichen Krümmungszentren M_1 und M_2) beim Winkel φ . Da c_φ zwischen zwei Kreisen liegt, die bei φ nicht parallellaufen, ist c_φ als Verbindungslinie eigentlich als gekrümmt aufzufassen, da erst dann ein senkrechtetes Durchsetzen beider Kreise möglich ist. Δc_φ = c-Depression beim Winkel $\varphi = c_\varphi - \bar{c}$ (φ bezieht sich auf M_1). K_1 bzw. K_2 zwei Punkte, die mit den Geraden g_1 bzw. g_2 bei P_1 bzw. P_2 starr verbunden sind. $K'_1 = K'_2 = K'$ Bild der Punkte K_1 und K_2 , die beim Übergang der Halbwellen in den gekrümmten Zustand auf dem jeweiligen Bild von g gegeneinandergleiten, bis sie auf g' in K' zusammenfallen (Koinzidenz); K_1 und K_2 sind als Repräsentanten für D, E, F und D', E', F' von Abb. 18 zu denken. K_2 = Spiegelpunkt von K_1 bezüglich $g \cdot d$ = Gleitlänge von K_1 gegen K_2 (= d von Abb. 18). $2\omega_0$ = Öffnungswinkel der Bogenstücke s_1 und s_2 (bezüglich M_1) nach eingetretener Koinzidenz K' (Ende der vorkristallinen Phase).

Abb. 20: Zur diskreten Überstrukturfolge

Antigoritwellen $m = 8$ bis 20 bei kreiszylindrischer Darstellung. Um die Kontraste besser hervorzuheben, sind die Abmessungen der Überzelle (A_m, C) gegenüber den Krümmungsradien im Maßstab 3 : 1 vergrößert, ebenso ist auch β' dreimal so groß eingetragen. Der Öffnungswinkel 2ω ist für alle Wellen konstant. Nach den Ausführungen im I. Kap. ist jedoch eine geringfügige Schwankung δ (2ω) für jede Welle möglich.

mit der Besetzung Mg_3) unter Wahrung der Elektroneutralität, so daß insgesamt volumenmäßig und elektrochemisch ein dreifacher, vollkommen harmonischer Austausch stattfindet:



Dabei treten

$$(4b) \quad \text{Austauschkraft} = F_\alpha$$

auf, die nur eine bestimmte Reichweite = Austauschkopplungslänge¹⁵⁾ haben und daher nur bei bestimmten geometrischen Verhältnissen wirksam werden können: Es muß auf jeden Fall der Gleitbetrag d von Abb. 18 durchlaufen werden. Dies bedeutet für uns, daß die Linie p , die dort zwischen dem 9. und 10. Tetraeder liegt, nur um ganzzahlige Vielfache von d nach rechts oder nach links verschoben liegen kann. Die Zahl der Tetraeder, n , auf der Halbwelle ist hierdurch festgelegt. Da die geometrischen Verhältnisse durch die ursprüngliche Krümmung k_0 gegeben sind, besteht eine eindeutige Zuordnung zwischen n und k_0 .

Die mit dem Austausch verbundene Austauschkopplungsenergie U_α ist klein gegen die Energie U_k zur Bildung eines neuen Keimes

$$(4c) \quad U_\alpha \ll U_k.$$

Im anderen Fall würde das Wachstum an der Linie p abreißen, es käme zu keiner Halbwellen-Kopplung mehr, und eine Überstrukturbildung wäre dann ausgeschlossen.

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem ursprünglichen Krümmungsradius r_0 und der Länge einer Halbwelle (d. h. der Zahl n der Tetraeder auf ihr) herzustellen, betrachten wir Abb. 19. Von dem im kristallinen Zustand vorhandenen monoklinen Winkel $\beta = 90^\circ + \beta' = 91,6^\circ$ ist dort abgesehen, da wir die vorkristallinen Verhältnisse betrachten wollen, wo es keinen gibt. Die O_1O_2 -Netze der ungekrümmten Halbwellen von Abb. 18 werden durch die Parallelen g_1 und g_2 schematisch wiedergegeben. Versieht man g_1 mit der richtigen Krümmung (Krümmungszentrum M_1), so gelangt man zum Bild g_1' ; ähnlich ist es für g und g' . Die zweite Halbwelle, g_2 , würde im Kristall nach g_2'' mit dem Krümmungszentrum M_2 überzuführen sein, da ja der Identitätsabstand C gewahrt sein muß. Auch in der vorkristallinen Phase hätte diese Halbwelle für sich das Bestreben, in g_2'' überzugehen. Wir sahen jedoch wegen der „starren“ Kopplung beider Halbwellen, die jetzt zwischen Q_1 und Q_2 zu denken ist, daß damit bei fortschreitendem Wachstum eine wachsende c -Depression verbunden ist. Dadurch beeinflussen sich beide Halbwellen gegenseitig, um so mehr, je länger sie geworden sind. Diesem wechselweisen Einfluß unterliegt auch der ursprüngliche Krümmungsradius r_0 , der nunmehr gemäß Abb. 10 eine Funktion von φ wird: $r_0 = r_0(\varphi)$. Seine ursprüngliche Konstanz geht mit fortschreitendem

¹⁵⁾ da im Austauschgebiet eine Kopplung aneinanderstoßender und sich überlappender Halbwellen bewirkt wird (wechselweise Punktlagenkoinzidenz der ausgetauschten Atome).

Wachstum immer mehr verloren, solange bis φ den Winkel $2\omega_0$ durchlaufen hat und bei K' Koinzidenz von K_1 und K_2 eingetreten ist (Ende des vorkristallinen Zustandes). Den ursprünglichen mittleren Krümmungsradius und die zugehörige Krümmung am Ende der vorkristallinen Phase definieren wir durch

$$(5) \quad \bar{r}_0 = \frac{1}{2\omega_0} \int_{-\omega_0}^{+\omega_0} r_0(\varphi) d\varphi; \quad \bar{k}_0 = 1/\bar{r}_0.$$

Da die Verhältnisse in Abb. 19 stark übertrieben sind und g_2'' und g_2' (das sich auf das Zentrum M_1 und den Radius $\bar{r}_0 + c$ bezieht) sich nur minimal unterscheiden, ist es statthaft, bei den folgenden geometrischen Ableitungen g_2'' durch g_2' zu ersetzen. Der Abstand von g_1' und g_2' ist dann für alle φ derselbe; wir ersetzen ihn durch einen Mittelwert, \bar{c} , der numerisch durch (3b) gegeben ist. Damit folgen aus Abb. 19 folgende Beziehungen

$$(6a) \quad l_1 = s_1 = 2\omega_0 \bar{r}_0; \quad l_2 = s_2 = 2\omega_0 (\bar{r}_0 + \bar{c}).$$

Wegen $l_2 - l_1 = d$ folgt daraus

$$(6b) \quad 2\omega_0 \bar{c} = d.$$

Ferner

$$(6c) \quad \bar{r}_0 \sin \omega_0 = A/4.$$

Andererseits ist die Bogenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Tetraederkantenlänge d (der Unterschied zwischen einer ungekrümmten und gekrümmten Kantenlänge ist bei großen Radien äußerst gering):

$$(6d) \quad s_1 = n \cdot d.$$

Vergleich mit (6a) liefert zunächst $2\omega_0 r_0 = n \cdot d$, bei Hinzunahme von (6b) ergibt sich

$$(6e) \quad \bar{r}_0 = n \cdot \bar{c}.$$

Der ursprüngliche Krümmungsradius r_0 einer Halbwelle, der durch die Wechselwirkung zwischen zwei Halbwellen \frown etwas modifiziert wird (um wenige Å) stellt eigentlich ein Kontinuum dar. Gegen Ende der vorkristallinen Phase hat er sich fast bis zu r_0 gewandelt, und im Augenblick der Koinzidenz von K_1 und K_2 in K' (Beginn des kristallinen Zustandes) modifiziert er sich zu r_0 von (6e), bei dem er dasjenige n auswählt, dem er am nächsten liegt. \bar{r}_0 nimmt diskrete¹⁶⁾ Werte an und hat dasselbe Spektrum wie der scheinbare Radius r einer kreiszylindrisch gedachten Halbwelle im Kristallverband, wie man durch Vergleich mit Gl. (25b) im I. Kapitel erkennt:

$$(6f) \quad \bar{r}_0 = r = r_n = n \cdot \bar{c}.$$

Die Krümmung der Antigoritwelle bleibt also von der vorkristallinen Phase bis zum endgültigen kristallinen Zustand praktisch dieselbe. Es sind nur konservative Kräfte tätig, die eine geringe Modifizierung bewirken, wobei

¹⁶⁾ Strenggenommen ist natürlich eine Schwankung dieser Werte möglich, worauf wir bereits im I. Kap. hinwiesen. Als Idealwerte sind sie jedoch für unsere weiteren Ausführungen recht nützlich. Im Kap. III werden wir diese „Punktp Physik“ verlassen.

diese im Zusammenhang mit der c-Depression stehen und bei der beschriebenen Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielen. Mit (6c) folgt nunmehr

$$(6g) \quad \frac{A}{2} = \left(\frac{A}{2}\right)_n = 2 \sin \omega_0 \cdot n \bar{c}.$$

Da \bar{c} und d weitgehend unabhängig vom Radius, also praktisch konstant sind, ist nach (6b) auch ω_0 konstant. $2 \omega_0$ stimmt mit dem Öffnungswinkel 2ω von Abb. 3 im I. Kapitel überein, wie man auch aus der dortigen Gl. (38c) ersieht, wenn man darin

$$(6h) \quad a/2 = d$$

setzt (zwei Tetraederkantenlängen d bilden die a -Periode der Grundbausteine des Antigorits):

$$(6i) \quad 2 \omega_0 = 2 \omega.$$

Infolgedessen ist (6g) mit der diskreten Überperiodenfolge I (25c) identisch. Wir stellen also fest, wie es zu erwarten war, daß bei der Antigoritbildung an der Schwelle zwischen korkristalliner und kristalliner Phase keine sprunghaften Änderungen eintreten, sondern daß ein harmonischer Übergang stattfindet.

Aus (6g) ergibt sich bei Gleichartigkeit oder bei Ungleichartigkeit der beiden Halbwellen \frown und \smile

$$(6k) \quad A_m = \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{A}{2}\right)_n + \left(\frac{A}{2}\right)_n \\ \left(\frac{A}{2}\right)_{n+1} + \left(\frac{A}{2}\right)_n \end{array} \right\} = 2 \sin \omega_0 \cdot m \bar{c} \text{ mit } m = \left\{ \begin{array}{l} 2n \\ 2n+1 \end{array} \right\}.$$

Die zugehörige chemische Strukturformel ist nach [21] [22]

$$(6l) \quad S_m = m \cdot \text{Mg}_{3(1-1/m)} (\text{OH})_{1+3(1-1/m)} \text{Si}_2 \text{O}_5.$$

In Tab. 5 haben wir die diskrete Überperiodenfolge A_m mit den zugehörigen S_m zusammengestellt. Der Wert für $\sin \omega_0$ läßt sich mit den bekannten Daten des Antigorits von Mikonui $A = A_{17} = 43,3 \text{ \AA}$ und mit \bar{c} aus Gl. (3b) ermitteln. Man erhält nach Tab. 1

$$(7a) \quad \sin \omega_0 = 0,1765 \quad \omega_0 = 10,18^\circ.$$

Für die Berechnung der einzelnen A_m ist er gar nicht erforderlich, da aus (6k)

$$(7b) \quad A_{m'} = \frac{m'}{m} A_m,$$

in unserem Fall also

$$(7c) \quad A_{m'} = \frac{m'}{17} \cdot A_{17},$$

folgt. Eine ähnliche Gleichung ergibt sich für die Radienfolge, wenn wir mit Rücksicht auf die Doppel-Halbwellenstruktur statt (6f)

$$(8a) \quad r_m = \frac{m}{2} \bar{c}$$

schreiben¹⁷⁾:

$$(8b) \quad r_{m'} = \frac{m'}{m} r_m; \quad r_{17} = 61,4 \text{ Å.}$$

Für die Bogenlänge der Doppel-Halbwellen folgt auf gleiche Weise

$$(9a) \quad 2 s_1 \rightarrow 2 s_m = 2 \omega_0 \cdot 2 r_m = 2 \omega_0 \cdot m \bar{c}$$

oder auch nach (6d) $2 s_m = m d$, also

$$(9b) \quad s_{m'} = \frac{m'}{m} s_m; \quad 2 s_{17} = 43,6_3 \text{ Å.}$$

Mit Rücksicht auf (6h) erhält man aus $2 \cdot s_1$ die doppelte Tetraederkantenlänge (die gleich der a-Periode des O_1O_2 -Netzes von Abb. 1 ist)

$$(9d) \quad 2 d = a = 5,13 \text{ Å,}$$

die von r nur sehr schwach abhängt (auf jeden Fall in dem Gebiet der experimentell gefundenen Überperioden A_m). Durch Tab. 5 soll nicht die Behauptung zum Ausdruck kommen, daß alle in ihr angeführten A_m auch wirklich existieren — es gibt sicher eine untere Grenze für m , die nach dem gegenwärtigen experimentellen Stand (Tab. 4) bei $m = 10$ liegt, möglicherweise aber noch tiefer liegen kann. Analoges gilt für die obere Grenze, die momentan bei $m = 20$ liegt. Mit diesen Grenzen können wir uns erst später befassen. Für die obere Grenze wollen wir nur eine kurze Betrachtung vorausnehmen. Im Zusammenhang mit Abb. 18 und 19 wurde gezeigt, daß bei der Bildung einer Halbwellen auf jeden Fall die Gleitlänge d durchlaufen werden muß, ehe bei K' Koinzidenz der beiden Punkte K_1 und K_2 eintreten kann. Tritt nach n Tetraedern Koinzidenz ein, so wird d in n -Schritten der

¹⁷⁾ Bei der Entscheidung für eine bestimmte Anzahl n von Tetraedern auf der Halbwellen ist Gl. (6f) maßgebend, die als kleinsten Abstand zwischen zwei benachbarten Radien der Radienfolge, z.B. r_n und r_{n+1} , den Betrag \bar{c} angibt. Die halbzahligen Indices $\frac{m}{2}$ von Gl. (8a) beziehen sich nur auf die Überperiode A_m der Doppel-Halbwellen, sind also nur ein Symbol der Zuordnung. Aber sie bedeuten nicht, daß bei der Auswahl eines bestimmten Radius r_n die Differenz $c/2$ maßgebend sein könnte. Dies geht aus Abb. 9 ohne weiteres hervor. Es kann nämlich bei der Ausbildung einer Halbwellen keine nicht-ganze Zahl von Tetraedern auf diese zu liegen kommen, dasselbe gilt dann auch wieder bei Ausbildung der zweiten Halbwellen in der Doppel-Halbwellen; jedesmal ist die Radiendifferenz c maßgebend. Dies gilt auch bei Ungleichartigkeit der Halbwellen. Hat die erste n , die zweite $n + 1$ Tetraeder, so ist die Radiendifferenz $(n + 1) \cdot \bar{c} - n\bar{c} = \bar{c}$ und nicht $\bar{c}/2$. Ungleiche Tetraederzahlen sind mit das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen beiden Halbwellen. Ähnliches gilt auch für die Bogenlänge s_n : z.B. ist $s_n + s_{n+1} = 2 \cdot s_{m/2}$ mit $m = 2n + 1$. Die Indices addieren sich jeweils, da die Bogenlänge den Indices proportional ist; dies gilt für die Radien r_n und alle anderen „gequantelten“ Längen der Doppel-Halbwellen genauso (vgl. hierzu Kap. I).

Schrittlänge d/n durchlaufen. Würde nun n so groß, daß die Schrittlänge d/n unter die Reichweite der Austauschkräfte F_a von (4b) sinkt, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes n auftritt, immer kleiner — es entsteht dann ein Gemisch verschiedener n . Infolgedessen existiert ein größtes n , bis zu dem noch exakte Überstrukturen auftreten können. Die in Tab. 4 angeführten Überperioden in der Umgebung von 100 \AA fallen nicht unter den Begriff der oberen Grenze für die Überstruktur-Klasse A_m , sondern gehören bereits zu höheren Klassen $A_{\nu m}$ mit $\nu > 1$, bei denen die Gleitlänge d nicht nur einmal, sondern ν -mal durchlaufen wird. Für K_1 und K_2 gibt es in diesem Fall keine Koinzidenz bei K' (Koinzidenzverhinderung), sondern erst bei einem Punkte K'' (Koinzidenzverzögerung).

In Abb. 20 haben wir einen Ausschnitt der diskreten Überstrukturfolge eingefangen. Dargestellt sind die Antigoritwellen von $m = 8$ bis 20; ihre wirkliche Gestalt ist dabei durch ihre scheinbar kreiszylindrische ersetzt. Man sieht, daß es zwischen den einzelnen Wellen räumliche Zonen gibt, die durch keine Welle erreicht werden können — auch nicht bei Hinzunahme von Schwankungen, da diese nur schmale Grenzen haben. Die verbotenen Zonen werden dadurch nur eingengt. Als Ergänzung zu Abb. 20 betrachten wir noch Abb. 21 und fragen, ob die diskrete Überstrukturfolge auch dadurch zustande kommen kann, daß man die Halbwellen bei gleichem Radius jeweils um d verlängert.

Die doppelte Sehnenlänge $t_n = 2 \cdot r \cdot \sin \omega_n$ ist dort die Überperiode $A_{2n} = 2 \cdot t_n$. Für den monoklinen Winkel würden sich diskrete Sprünge ergeben: $\beta_{n+\nu} = \beta_n + \frac{\nu}{2} \cdot \frac{d}{r}$. Darunter gibt es sicher einen, der unserem $\beta = 90^\circ + \beta'$ mit $\beta' = 1,6^\circ$ entspricht. Setzt man nämlich $\beta_n = 90^\circ$, so müßte (für $\nu = 1$) $\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{r} = 1,6^\circ$ werden, was auf $r \cong 46 \text{ \AA}$ führt und mit dem

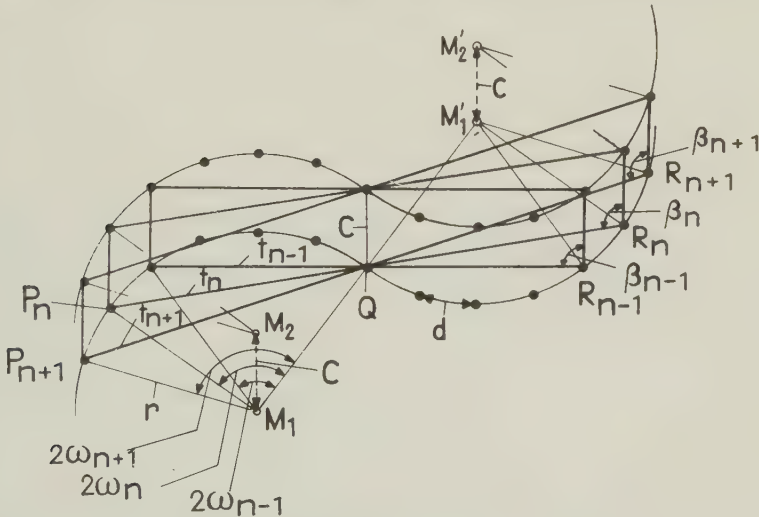


Abb. 21: Wie die diskrete Überstrukturfolge nicht zustande kommen kann.

Radius für $m = 13$ von Tab. 5 übereinstimmt. Für $\nu = 2$ folgte dann $r \simeq 92 \text{ \AA}$ usw., was in die Größenordnung der 100 \AA -Radien von Tab. 1b fällt. Eine solche Gesetzmäßigkeit ist nach den früheren Ausführungen nicht möglich. Man erkennt dies auch daran, daß sich für $\nu = 1$ nur $r \sim 46 \text{ \AA}$ ($m = 13$), aber nicht die benachbarten Radien und daher auch nicht die benachbarten Überperioden ($m = 14, 15, \dots$) erzeugen ließen. Nicht zuletzt folgt aus Abb. 21 für den Öffnungswinkel $2\omega_n = n \cdot d/r$, der nach (6b) konstant sein muß, hier aber wandert. Bei einem nicht konstanten ω_n , aber konstantem r ließe sich für die Punkte K_1 und K_2 in Abb. 18 nur eine Koinzidenz erzeugen, was wiederum heißt, daß nur eine Überperiode an Stelle der diskreten Überperiodenfolge auftreten kann. Eine stark modifizierte Variante von Abb. 21 spielt bei der schon erwähnten Überstruktur-Klasse $A_{\nu-m}$ eine Rolle.

3. Kurzwellige Strukturen

Wandern wir in Tab. 5 unter Beibehaltung des antigoritischen Bauprinzipis von großen zu kleinen m , so gelangen wir bei $m = 4$ zu einer Struktur, wie sie von Abb. 22a dargestellt wird. Sie besteht nur noch aus dem Anfangs- und End-Tetraeder einer jeden Halbwelle bei P, Q und R. Man sieht, daß die Mg-Oktaeder stark verzerrt und in dieser Form kaum stabil sind. Außerdem hat die Struktur eine geringere Dichte als die langwelligen Strukturen. Man erkennt dies bei Quotientenbildung von Überzell-Masse und Zellvolumen. Das letztere ist

$$(10a) \quad V_m = B \cdot C \cdot \sin \beta \cdot A_m.$$

Sei $[S_m]$ die Masse in der Zelle, so folgt aus (6k) und (6l) für die Dichte

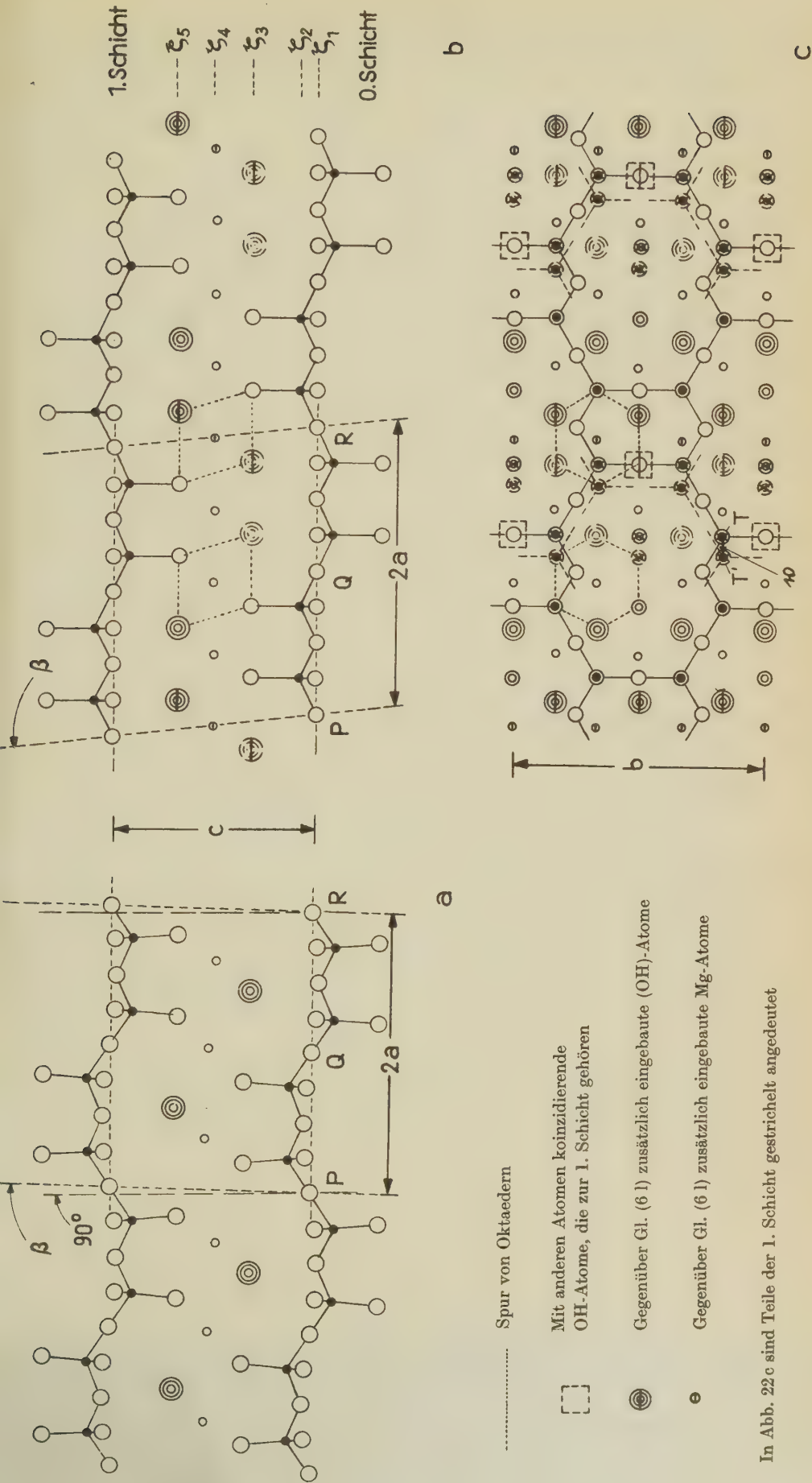
$$(10b) \quad \varrho_m = \frac{[S_m]}{V_m} = \text{const} \cdot [\text{Mg}_{3(1-1/m)} (\text{OH})_{1+3(1-1/m)} \text{Si}_2 \text{O}_5]^{18},$$

woraus man die Behauptung abliest; die relative Massen-Besetzung wird

¹⁸⁾ Die Konstante beträgt: $\text{const} = \frac{1}{2} \sin \omega_0 \cdot \sin \beta \cdot B \cdot C \cdot \bar{c}$; sie ist nach den früheren Ausführungen nicht oder nur sehr schwach von m abhängig.

Abb. 22: „Kurzwellige“ Schichtstruktur ($m=4$) mit schnell alternierenden Tetraedern.

- Als instabiles Glied in der Kette der diskreten Überstrukturfolge der Antigorite mit Krümmung, strukturelle Formel $4 \cdot \text{Mg}_{9/4} (\text{OH})_{10/4} \text{Si}_2 \text{O}_5$.
- Nach Stabilisierung durch Aufhebung der Krümmung und Ausgleich des relativen Massendefektes. Gegenüber a) ist die mit Querstrichen versehene Gruppe $(\text{OH})_3 \cdot \text{Mg}_3 \cdot (\text{OH})_3$ zusätzlich eingebaut, welche die sonst entstehenden Leerstellen besetzt. Strukturelle Formel nunmehr $S'_4 = 4 \cdot \text{Mg}_3 (\text{OH})_4 \cdot \text{Si}_2 \text{O}_5$.
- Projektion von b) in die a, b-Ebene. Bei den Vierer- und Achterringen der Tetraeder in der $\text{Si}_2 \text{O}_5$ -Schicht ist jeweils die Hälfte der Tetraeder aufwärts, die andere Hälfte abwärts gerichtet — genau wie beim langwelligen Antigorit am mittleren Wendepunkt Q. Der Verschiebungsvektor v zwischen zwei identischen Punkten der O. und I. Schicht steht senkrecht b, so daß die Struktur monoklin ist. Die Symmetrie der Mg-Oktaeder ist dieselbe wie in einer nicht alternierenden polaren Zweischichtstruktur (etwa der der Grundbausteine des Antigorits), dies ist nur möglich, wenn wie hier ($m=4$) eine gerade Zahl von Mg_3 -Gruppen in der Zelle liegt. Nur dann läßt sich das Mg-Netz lückenlos und ohne Versetzungen fortsetzen. Atombezeichnung wie in Abb. 18.



In Abb. 22c sind Teile der 1. Schicht gestrichelt angedeutet



für kurzwellige Strukturen immer kleiner und setzt die Wahrscheinlichkeit für ihre Ausbildung herab bzw. verhindert diese ganz. Die Strukturen werden zu hohlräumig. Dies wird noch offenkundiger durch die Definition des relativen Massendefektes

$$(10c) \quad \Delta \varrho_m = \varrho_m - \varrho_\infty,$$

für den man aus (10b)

$$(10d) \quad \Delta \varrho_m = -\text{const} \cdot [\text{Mg}_{3/m}(\text{OH})_{6/m}]$$

erhält. Er verschwindet für $m \rightarrow \infty$ und steigt nach kleinen m hin beträchtlich an. „Kurzwellige Antigorite“ dürften hiernach kaum existenzfähig sein. Hinzu kommt die Tatsache, daß normalerweise die Krümmungen der Antigoritschichten bei höheren m liegen und daß sich darüber hinaus, wie aus den Ausführungen im I. Kapitel hervorgeht, die Krümmung für kurze Wellen mit wenigen Atomen kaum noch definieren läßt. Dies sieht man auch daran, daß die Krümmung einer Antigoritschicht überhaupt erst durch den Zusammentritt einer Si_2O_5 - und einer brucitähnlichen Schicht zustande kommt und nicht zustande kommen kann, wenn man von beiden Partnern nur noch (kleine) Fragmente zusammenfügt, zumal in diesen wegen der Kurzwelligkeit die Tetraeder schneller alternieren. Dies hebt den Grund zur Krümmung in sich auf. Wenn daher bei kleinen m schnell alternierende Tetraederschichten überhaupt auftreten, so werden sie eher die ungekrümmte Struktur von Abb. 22b haben, die aus 22a hervorgeht, wenn man dort die Krümmung aufhebt und die entstehenden Leerstellen mit den durch Querstriche markierten Mg_3 - und $(\text{OH})_3$ -Atomen besetzt. Dies ändert die strukturechemische Formel S_4 von Tab. 5 in

$$(11a) \quad S_4' = S_4 + \text{Mg}_3(\text{OH})_6 = 4 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_4 \text{Si}_2 \text{O}_5$$

um und hebt den relativen Massendefekt auf. Diese Struktur ist monoklin und besteht nur aus Vierer- und Achterrängen von Tetraedern (Abb. 22c), wie sie auch beim monoklinen Antigorit am mittleren Wendepunkt Q vorliegen. Gl. (11a) stimmt mit der strukturechemischen Formel des Chrysotils überein.

Mehr noch als für $m = 4$ gelten die letzten Betrachtungen für die noch kurzwelligeren Strukturen bei $m = 3$ und $m = 2$. Die erste hiervon, durch Abb. 23 dargestellt, ist monoklin und besteht aus Vierer-, Sechser- und Achterrängen von Tetraedern. Als neues, den beiden Mg-Atomen in der Mitte der Zelle gemeinsames Koordinationspolyeder entsteht hier ein weniger symmetrisches (verschmolzenes) Doppeloktaeder (mit 10 Koordinationsnachbarn für beide Mg entsprechend seinen 10 Ecken — jedes Mg für sich hat 7 nächste Nachbarn, wovon aber 4 für beide Mg gemeinsam nächste Nachbarn sind). Die zweite von ihnen ($m = 2$), dargestellt durch Abb. 24, ist triklin, da der Verschiebungsvektor v zwischen den beiden identischen Punkten T und T' der 0. und 1. Schicht nicht senkrecht auf b steht, sondern eine y -Komponente hat¹⁹⁾. Interessant ist, daß für $m = 2$ nach Tab. 5 die strukturechemische Formel

$$(11b) \quad S_2 = \text{Mg}_3(\text{OH})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10}$$

¹⁹⁾ Da sich die 2. Schicht in Abb. 24 auf die 1. Schicht mit denselben Lagekoordinaten wie die 0. Schicht packen läßt, ist die doppelte Elementarzelle mit der Schichtperiode $2c'$ monoklin (obwohl alle drei Achsenwinkel $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ sind), Raumgruppe P m.

der Formel des Talks entspricht. Analog zu Gl. (11 a) entsteht bei Aufhebung der Krümmung und des relativen Massendefekts durch Einbau der Gruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ für diese Anordnung

$$(11c) \quad S_2' = S_2 + \text{Mg}_3(\text{OH})_6 = 2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5^{20}.$$

Es muß hier dahingestellt bleiben, ob der in Tab. 4 angeführte „gemeine Serpentin“ die von Abb. 24 dargestellte Struktur hat²¹⁾. Aus den Betrachtungen über die kurzwelligen Strukturen mit ihrer schnell alternierenden Tetraederfolge ist auf jeden Fall ersichtlich, daß eine Klasse der Serpentine (diejenigen ohne Krümmungserscheinungen) von dieser Art sein könnte.

4. „Andere“ Serpentinvarietäten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde beschrieben, zu welchen Strukturen man gelangt, wenn man das antigoritische Bauprinzip aus dem langperiodischen Bereich bis ins „Kurzwellengebiet“ anwendet, womit nicht die Behauptung ausgesprochen werden sollte, daß in den bisher unbekannten nicht-chrysotilischen Serpentinstrukturen mit der Periode $a = 5,3 \text{ \AA}$ die (nahezu plausibel erscheinende) Struktur von Abb. 24 vorliegen muß. Erst weitere Strukturanalysen könnten diese Frage und auch die Frage der schon in früheren Mitteilungen [19] [20] gegebenen Klassifizierung der Serpen-

²⁰⁾ Wir haben in den Gl. (11) den relativen Massendefekt durch Einbau der elektroneutralen Gruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ aufgehoben; es ginge natürlich an Stelle von Mg_3 auch mit Al_2 oder anderen zwei- oder dreiwertigen Ionen. Würde man statt dessen 6 H^+ , insgesamt also $(\text{OH})_3\text{-H}_6\text{-(OH)}_3 = 6 \text{ H}_2\text{O}$, einbauen, so entstünde aus (11b) nicht (11c), sondern $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, chemisch gesehen ein wasserhaltiger Talk mit alternierender Tetraederfolge. Es mag sein, daß der bei manchen Serpentine beobachtete Wasserreichtum ähnliche Ursachen hat, wie beschrieben.

²¹⁾ Als Endglied der Antigoritkette würde sie in diesem Fall zweckmäßig mit „gemeiner Antigorit“ zu bezeichnen sein.

Abb. 23: Monokline „kurzwellige“ Schichtstruktur ($m=3$)

a) Seitenansicht (Blickrichtung b);

b) Projektion von a) in die a, b-Ebene

Die Struktur besteht aus Vierer-, Sechser- und Achterrungen von Tetraedern in der Si_2O_2 -Schicht. Da eine ungerade Zahl (hier $m=3$) Mg_3 -Gruppen in der Zelle liegt, muß — wie angedeutet — an einer Stelle eine Versetzung des Mg-Netzes auftreten, sonst würde im Abstand der Gitterperiode $3a/2$ keine Identität eintreten. Dies beeinflusst die Symmetrie der Oktaederschicht: Ein jedes der Mg in der Mitte der Zelle hat nicht sechs, sondern sieben nächste Nachbarn, beide zusammen zehn, da vier davon gemeinsame Nachbarn sind. Es entsteht dabei ein verschmolzenes, weniger symmetrisches Doppeloktaeder als Koordinationspolyeder der beiden Mg (in der Abb. schraffiert angedeutet). Strukturchemische Formel

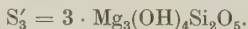


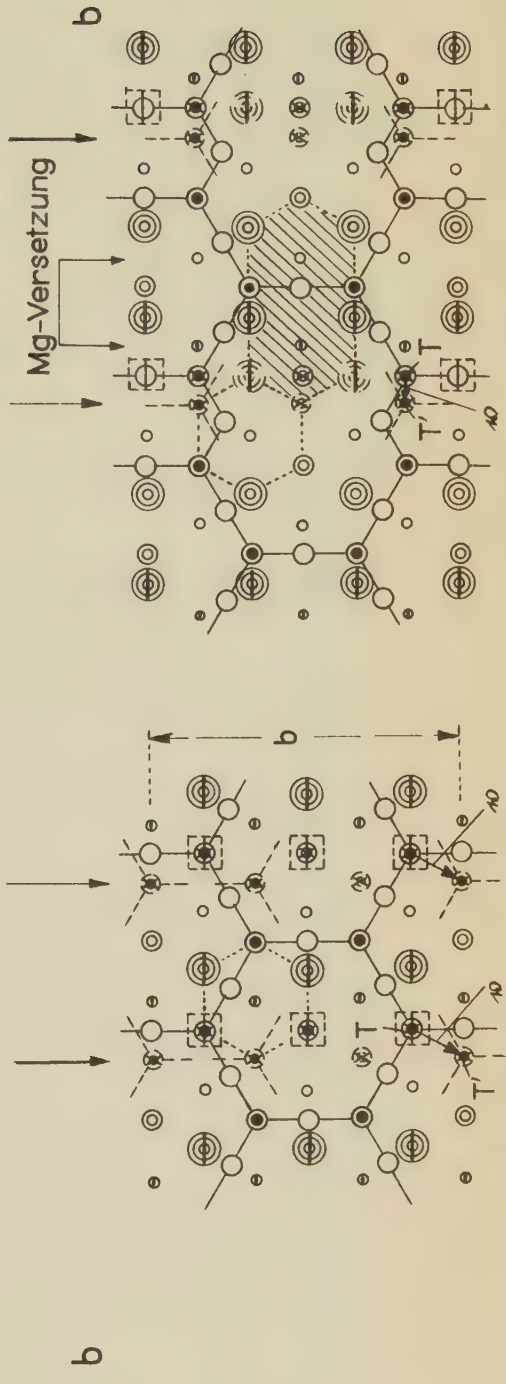
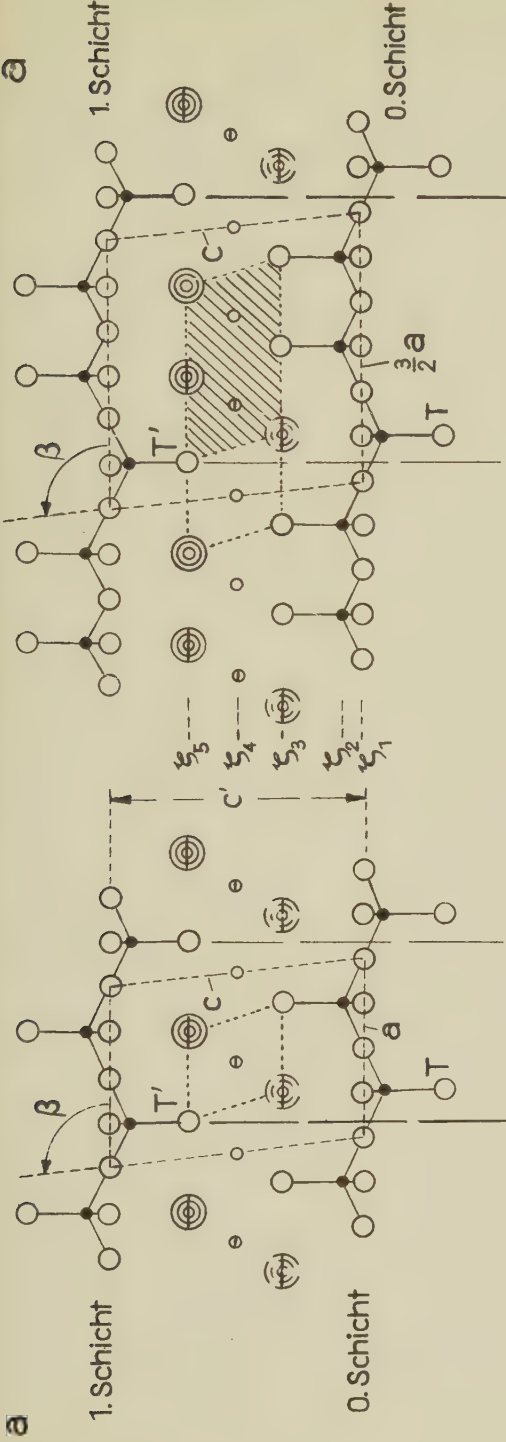
Abb. 24: Triklone „kurzwellige“ Schichtstruktur ($m=2$)*)

a) Seitenansicht (parallel b)

b) Projektion von a) in die a, b-Ebene

Wie in Abb. 22 sind die Mg-Koordinationspolyeder streng symmetrische Oktaeder, da eine gerade Zahl von Mg_3 -Gruppen (hier $m=2$) in der Zelle liegt. Hier treten keine Vierer- und Achterrungen, sondern nur noch Tetraeder-Sechseringe auf. Strukturchemische Formel $S_2' = 2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Als Endglied der Antigoritkette zweckmäßig mit „gemeiner Antigorit“ zu bezeichnen.

*) Durch Verdoppelung der Schichtperiode von C auf $C' = 2 \text{ C}$, wie bei Abb. 2c beschrieben, entsteht eine monokline Elementarzelle mit doppeltem Zellinhalt.



Doppel-Mg-Koordinationspolyeder

Alle Bezeichnungen wie in Abb. 22

Abb. 24

Abb. 23



tine entscheiden. Es ist damit zu rechnen, daß diese eine Erweiterung erfährt, die nicht nur strukturell interessant ist, sondern die auch dem gegenwärtig meist nur zwischen Chrysotil und Antigorit unterscheidenden Petrographen und Geologen wertvolle Fingerzeige zu geben vermag; es genügen dazu wegen der hier offenkundig gewordenen strukturellen Nicht-Eindeutigkeiten nicht allein die Abmessungen der Elementarzellen. In jüngster Zeit hat W. ETTEL [11] auf die Bedeutung dieser Fragen gerade in geologischer Hinsicht besonders aufmerksam gemacht.

Es ist denkbar, daß sich durch entsprechende chemische Substitution die gekrümmten Serpentinsschichten im Chrysotilröllchen entrollen lassen und daß dabei die Struktur der ungekrümmten Grundbausteine des Chrysotils resultiert ($a = 5,33 \text{ \AA}$), die in Analogie zur Begriffsbildung beim „Gemeinen Antigorit“ zweckmäßig mit „Gemeiner Chrysotil“ zu bezeichnen wäre. Falls beide existieren, so wäre eine Zusammenfassung beider unter dem Begriff „Gemeiner Serpentin“ nicht am Platze, da — abgesehen von ihrem unbekannten strukturellen Aufbau — für ersteren gemäß (3b) eine Schichtperiode von etwa $7,2 \text{ \AA}$, für letzteren dagegen von $7,33 \text{ \AA}$ zu erwarten ist. WHITTAKER und ZUSSMAN [36] reservieren für die Serpentine mit $a = 5,3 \text{ \AA}$ den Namen Lizardit, der unserem Begriff „Gemeiner Serpentin“ gleichkäme und der wie dieser zunächst nur als vorläufiger Oberbegriff für die strukturell unbekannten kurzperiodischen Serpentine annehmbar ist. Der von ROY und ROY [33] synthetisierte Ge-Serpentin mit $a = 5,44$; $b = 9,42$; $c = 44,7 \text{ \AA}$ und $\beta = 90^\circ$ fällt unter diese Rubrik; seine sechsfache Schichtperiode $c = 6 \cdot 7,45 \text{ \AA}$ ist als das Resultat intensiver Schichtwechselwirkung anzusehen, ähnlich wie beim „6-layer ortho-serpentine“ von Unst [41].

Bei eigenen Einkristall-Untersuchungen an talkähnlichen, als Blätterantigorit angesprochenen Einlagerungen im Serpentin von Kraubath (der sich röntgenographisch und elektronenoptisch vorwiegend als Antigorit erwies, Tab. 4) ergab sich, daß die Röntgenogramme dieser Lamellen weder dem Talk noch dem Antigorit zugesprochen werden konnten, da sie von beiden ähnliche Merkmale enthielten, ohne ein Gemenge von beiden zu sein. Eine Strukturanalyse wurde nicht durchgeführt. Offenbar handelt es sich hier um eine „Zwischenstufe“ zwischen Antigorit und Talk, die bei der Phasenumwandlung der einen in die andere Struktur aufgesucht wird. Möglicherweise ist dies nicht der einzige „intermediäre Antigorit-Talk“. Auffallend ist dabei, daß der umgebende Serpentin (AK in Tab. 4) relativ kleine Überperioden aufweist und damit auch schon chemisch gemäß Tab. 5 dem Talk nähersteht als die langperiodischen Antigorite. Auch von FÜCHTBAUER und GOLDSCHMIDT [12] wurde eine in dieser Richtung abweichende Serpentinvarietät beschrieben und mit „Serpentin-Talk“ bezeichnet.

Bei chemischer Einreihung des Gymnits von Kraubath mit einem Mg:Si-Verhältnis $2,65:2$ in die Überstrukturfolge von Tab. 5 erschiene dieses Mineral bei $m = 8$ mit der Überperiode $A_8 = 20,4 \text{ \AA}$. Nach einer elektronenoptischen Studie von KORITNIG [18] besteht dieser Gymnit jedoch aus einem Gemenge von Chrysotil und Antigorit und läßt sich chemisch nicht ohne weiteres auf diese Weise einordnen. Zudem hat dieses Mineral einen hohen H_2O -Gehalt, der sich jedoch im Hinblick auf die früher beschriebene, mit abnehmender Überperiode größer werdende Hohlraumigkeit der

Antigoritzellen und/oder durch lokale Mg-Verdrängung durch H_2O und H^+ erklären ließe (Hydro-Antigorit oder nach STRUNZ [35]: „Hydro-Serpentin“). Wegen der Chrysotilanwesenheit müßte der Gymnit chemisch bei noch kleinerem m von Tab. 5 zu suchen sein und damit dem Talk noch näherstehen.

CHAPMAN und ZUSSMAN [6] fanden im Pikrolith von Taberg Überperioden bei 19,1 und 16,8 Å. Beide Überperioden, die sich zwar um eine Tetraederkantenlänge ($\sim 2,6$ Å) unterscheiden und in Tab. 5 bei $m = 6$ bis 8 zu suchen wären, passen sich nicht genau in die Überperiodenskala ein; sie liegen auf Zwischenwerten — möglicherweise wegen abweichender chemischer Zusammensetzung, falls nicht etwa eine einseitig gewellte Struktur (rectified wave) vorliegt (?), bei der die Kopplungsschwierigkeiten in den Überlappungszonen zweier Halbwellen durch Einbau nicht tetraedrischer Bausteine behoben werden (vgl. hierzu Abb. 3 in Mitteilung [20]). Auf eine andere Möglichkeit der Erklärung von Zwischenwerten kommen wir in Kap. IV zu sprechen. CHAPMAN und ZUSSMAN finden die oben genannten Überperioden auch in Form von „electron-optical fringe spacings“. Eine eigene Nachmessung des von beiden Autoren beigegebenen Beugungsbildes führte jedoch zu dem Wert von 17,7 Å, der in guter Übereinstimmung mit der Überperiode $A_7 = 17,8$ Å steht. Sie ist damit die kleinste, von bisherigen Experimenten bestätigte Überperiode und zugleich ein wichtiges Argument für die ursprünglich nur postulierte diskrete Überperiodenskala [21] [22] der exakten Antigorite in ihrer Gesamtheit!

5. Strukturelle Vorstellungen zur Keimbildung des Antigorits

Bei Untersuchung der Krümmung in der vorkristallinen Phase mit Hilfe der Abb. 18 und 19 hatten wir vorausgesetzt, daß in der entstehenden Antigoritwelle am mittleren Wendepunkt Q bereits eine „starre“ Kopplung vorliegt und das Wachstum der Halbwellen von da aus in Richtung P verfolgt. Es ist aber nicht gesagt, daß der Antigorit dieselbe Richtung einschlägt, er könnte auch den umgekehrten Weg von P nach Q beschreiben; in diesem Fall würde die vorher bei Q vorausgesetzte „starre“ Kopplung nach P zu legen sein. Eine dritte Möglichkeit wäre, daß das Wachstum weder bei Q noch bei P, sondern irgendwo auf der Halbwelle, z. B. am Scheitel, beginnt. Dies ist nicht ganz abwegig, da die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Antigoritschichten wegen des kleineren Schichtabstandes $\bar{c} = 7,21$ Å $< c_{\text{Chrys.}} = 7,33$ Å größer als beim Chrysotil ist. In der ersten Phase der Bildung könnte dies sogar das Adäquatere sein, wenn es noch kein P oder Q, d. h. noch keine Wendepunkte der sich krümmenden Schicht, sondern erst einen Ausschnitt aus einer Halbwelle gibt. Zweifellos muß im letzteren Fall eine Störung aufkommen, die verhindert, daß sich die entstehende Schicht in ein Röllchen verwandelt. Am naheliegendsten ist dann der Gedanke, diese Störung in der größeren Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten (erst entstehenden) Halbwellen zu suchen, die sich nach den Ausführungen im 2. Abschn. räumlich gegenseitig behindern. Dies würde schließlich zur Entstehung eines P oder Q führen, wo die Tetraeder umklappen und das Vorzeichen der Krümmung wechselt. Entsteht Q zuerst, so sind die Verhältnisse genauso wie bei unseren geometrischen Ableitungen

im 2. Abschnitt; entsteht aber P zuerst, so könnten Zweifel an der Gültigkeit unserer geometrischen Beziehungen aufkommen. In diesem Fall jedoch gibt es ebenfalls zwei Punkte K_1 und K_2 , die jetzt in der Nähe des mittleren Wendepunktes (bei Abb. 19 zwischen Q_1 und Q_2) in einem Punkte K' koinzidieren. Man braucht Abb. 19 nur an der Mittellinie m zu spiegeln, um dies einzusehen. Unsere geometrischen Ergebnisse sind also invariant gegenüber der zeitlichen Folge der oben genannten Schritte bei der Antigoritbildung und legen sich bezüglich der Wachstumsrichtung nicht fest. Dies beruht darauf, daß wir alle geometrischen Betrachtungen an die Gleitlänge d , die zugleich der Schlüssel zu der diskreten Überperiodenfolge ist, geknüpft haben. Als von zwei Punkten K_1 und K_2 zu durchlaufender Abstand ist sie eine relative Größe — denn es ist gleichgültig, ob K_2 nach K_1 oder K_1 nach K_2 wandert.

Naheliegend bei der Antigoritbildung ist nun der Gedanke, daß der entstehende Keim sofort eine Atomanordnung enthält, wie sie bei der späteren Antigoritwelle in der Umgebung der Wendepunkte realisiert ist, und daß vom ersten Augenblick an zwei entgegengesetzt gekrümmte Halbwellen in entgegengesetzten Richtungen vom Keim aus zu wachsen beginnen. Für das Verständnis der weiteren Auskristallisation bestehen dann keine weiteren Schwierigkeiten mehr, da die Wendepunktfolge sowohl in Wellenrichtung als auch senkrecht dazu (d. h. in \bar{C} -Richtung von Abb. 1) „automatisch“ zustande kommt. Trotzdem besteht ein Unterschied, ob der Antigoritkeim ursprünglich das spätere P oder Q der Antigoritwelle enthält, da bei P Sechseringe und bei Q Vierer- und Achterringe von Tetraedern in der Si_2O_5 -Schicht liegen²²⁾. Dies erhöht sich noch durch die unterschiedlichen senkrechten Schichtabstände c_P und c_Q , deren numerische Werte bei (3a) zu finden sind. Beide sind kleiner als der Schichtabstand $c = 7,33 \text{ \AA}$ des Chrysotils, ebenso auch der mittlere Schichtabstand $c = 7,21 \text{ \AA}$. Es ist daher anzunehmen, daß die Antigoritbildung gegenüber der des Chrysotils bei wesentlich höherem Druck erfolgt. Welcher Antigorit (d. h. welches m) aus der Überstrukturfolge entsteht, wird nicht nur der Druck, sondern auch die Entstehungstemperatur und der Bildungschemismus mit entscheiden. Da $c_P < c_Q$, wäre in dem Falle, daß der Antigoritkeim zuerst P, d. h. nur Sechserringe enthält (P-Keim), höherer Druck erforderlich als für einen Q-Keim mit Vierer- und Achterringen. Wir müssen aber offenlassen, welcher von beiden der ursprünglichere ist oder ob der Antigorit von Vorkommen zu Vorkommen seinen Anfang entweder in dem einen oder in dem anderen oder in beiden haben kann — dies auch, da für die Auswahl der Keimart selbst auch andere Faktoren mit ausschlaggebend sein können, z. B. kann vorher ein anderes Gitter vorgelegen haben, aus dem der Antigorit hervorgeht, etwa das des Forsterits.

Auf der Basis der letzten Gesichtspunkte taucht die Vermutung auf, daß die „kurzwelligen“ Strukturen (ohne Krümmung) der Abb. 22, 23 und 24, wenn sie existieren, bei höheren Drucken entstehen (oder eventuell dort

²²⁾ Die Vierer- und Achterringe von Abb. 23 entsprechen der Atomanordnung der Antigoritwelle am mittleren Wendepunkt Q, die Sechserringe von Abb. 24 der Atomanordnung bei P; vgl. hierzu auch Abb. 2.

nur stabil sind). Dies versteht sich daraus, daß sie praktisch nur noch aus den Atomanordnungen der Wendepunkte der langwelligen Strukturen bestehen, d. h. aus P- oder Q-Keimen, für die wir strukturell einen hohen Bildungsdruck annehmen müssen. Vermutlich ist dieser bei den „kurzwelligen“ Strukturen sogar noch größer als bei den langwelligen. Der Grund für diese Vermutung ist der folgende: Die Krümmung der Antigoritschicht wird dadurch hervorgerufen, daß die zusammentretende Si_2O_5 - und brucitähnliche Schicht verschiedene Identitätsperioden haben; die brucitähnliche Schicht ist sicher einer höheren Kompression fähig als die Si_2O_5 -Schicht, so daß bei sehr hohem Druck diese Differenz der Identitätsperioden und damit auch der Grund zur Krümmung aufgehoben wird.

Der Druck bei der Bildung der Antigorite braucht kein gerichteter, d. h. kein „stress“ zu sein, welche Ansicht zuweilen vertreten wird. Nach den hier durchgeführten strukturellen Überlegungen genügt ein richtungsloser Druck, was auch durch die Tatsache unterstrichen wird, daß in vielen Antigoriten die Kristallplättchen keine Vorzugsrichtung aufweisen, sondern sehr kompakt (ohne Poren) beieinanderliegen. Nach Tab. 4 treten in den langwelligsten Antigoriten keine überstrukturfreien Serpentine („Gemeine Antigorite“) auf. Diese Proben enthalten durchweg Kriställchen ohne Vorzugsorientierung. Aber auch der Kluft-Faserantigorit vom Harz enthält keine „Gemeinen Antigorite“, so daß man vermuten könnte, daß entweder stress oder besonders hoher allseitiger Druck für die Bildung der „Gemeinen Antigorite“ verantwortlich ist.

Die Kleinheit der kristallinen Bereiche des Antigorits mag damit zu begründen sein, daß — z. B. durch plötzlichen Druckanstieg — sich sehr viele Keime auf einmal bilden und dadurch für die Bildung größerer Kristalle keine ausreichende Materie mehr zur Verfügung steht. Bei Kluftantigoriten mit Fasertextur (Faserrichtung parallel zur Krümmungsachse B) sind die kristallinen Bereiche in Faserrichtung ausgedehnter als in Richtung der Überperiode, bei kompakten Antigoriten tritt auch Längsausdehnung in Richtung der letzteren auf.

Im Hinblick auf den Verlauf der Krümmung in der Antigoritwelle läßt sich nach den Ausführungen im I. Kap. für die Austauschkräfte $F\alpha$ von Gl. (4), die je nach der ursprünglichen Keimart²³⁾ entweder bei P oder bei Q wirksam werden, ein Vergleich anstellen. Da die durchschnittliche Krümmung im linken Teil der Halbwelle \curvearrowleft von Abb. 1 größer als im rechten ist und da außerdem $c_P < c_Q$ ist, können wir auf die Ungleichung

$$(12a) \quad (F\alpha)_P > (F\alpha)_Q$$

schließen. Ähnlich folgt für die mit dem Austausch verbundene Energie (Austauschkopplungsenergie)

$$(12b) \quad (U\alpha)_P > (U\alpha)_Q,$$

beide sind klein gegen die Keimbildungsenergie U_k von Gl. (4c), da im anderen Fall keine überstrukturelle Schichtwellung stattfinden könnte, sondern nur gewellte Schichtbänder ohne kristallinen Zusammenhang ent-

²³⁾ bzw. je nach zeitlich früherer Existenz von P oder Q, falls der Keim nicht von vornherein Q oder P enthält.

stehen würden. Das Wirksamwerden der Austauschkräfte an den Wendepunkten ist die Ursache dafür, daß die sich krümmende Antigoritschicht sich nicht zum Röllchen aufwickeln kann. Bei der aufkommenden Schichtwellung ist es durchaus möglich, daß eine von zwei (in G-Richtung) benachbarten Halbwellen zunächst über den Wendepunkt P (bzw. Q) hinauschießt und nachträglich, wenn die zweite dort ankommt, wieder abgebaut wird. Man erkennt hieraus die innige Wechselwirkung zwischen beiden; die definierte Schichtwellenlänge als Überperiode des Antigorits ist das kooperative Ergebnis beider.

6. Strukturtheoretische Bilanz

Die grundsätzlichen strukturellen Fragen der Antigorite können auf Grund der Ausführungen in den vorangehenden Abschnitten und denen der früheren Mitteilungen als geklärt angesehen werden. Es wurde von vornherein die Vermutung gehegt, daß die gewellten Riesenmoleküle des Antigorits nur durch streng definierte geometrische Gegebenheiten in die gewellte Überstruktur übergeführt werden können. Wir konnten zeigen, daß sich die kristalline Geometrie bereits in der vorkristallinen Phase abzeichnet und daß zwischen beiden keine Unstetigkeiten auftreten. Hand in Hand mit der Geometrie gehen die physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten, wobei natürlich durch die ersteren die Geometrie selbst erst geschaffen wird. Die Physik der Krümmung schafft darüber hinaus die Voraussetzung für das Eintreten der strukturellen Vorgänge, wie wir sie in Form von diskreten Änderungen der chemischen Strukturformel der Antigorite kennengelernt haben (unabhängig von der Überperiode A_m fällt von $m \text{ Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ -Molekeln wegen der Krümmung immer die elektronutrale Atomgruppe $(\text{OH})_3\text{-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ aus). Die Chemie hinwiederum (vor allem wegen Wahrung der elektrochemischen Gesetze im Zusammenhang mit der verdrängten Atomgruppe) führt die Physik der Krümmung in eine Physik der Wellung über, und diese bedingt am Ende die Geometrie der Wellung, mit deren Hilfe wir die strukturphysikalischen und strukturellen Hintergründe der Antigorite isolieren konnten. Es besteht also eine vollkommene Harmonie zwischen diesen drei Komponenten.

Wir können hieraus ermessen, wie definiert die Bildungsbedingungen bei der Antigoritentstehung sein müssen, wenn in einem Vorkommen nur eine einzige Überperiode aus dem Antigoritwellen-Spektrum vorliegt. Thermodynamisch-chemisch wahrscheinlicher ist die Bildung von mehreren benachbarten Antigoritwellen aus dem Spektrum — ob im gleichzeitigen Nebeneinander oder im zeitlichen Nacheinander ist nicht ohne weiteres feststellbar, wiewohl eine Klärung gerade dieser Frage, ob nämlich eine solche (zeitlich gesehen) differenzierende Kristallisation stattfindet, wertvolle Aufschlüsse bringen könnte. Tab. 4 plädiert nun fast durchweg — ganz im Sinne der thermodynamisch-chemischen Erwartung — für das Vorliegen von mehreren Antigoritwellen des Spektrums innerhalb eines Vorkommens. Als sicher darf angenommen werden, daß nicht alle in einem Vorkommen auftretenden Antigoritwellen A_m mit gleicher Häufigkeit vorliegen, sondern daß sie von einer Verteilungsfunktion beherrscht werden, deren Maximum (beim häufigsten m) durch die „im Mittel“ wirksamen Bildungsparameter

festgelegt wird und deren Breite ein Maß für die Schwankungen dieser Parameter darstellt. Mit Schwankungen dieser Art befaßt sich das folgende Kapitel. Es wird vor allen Dingen darum gehen, die bei Gl. (4) aufgetauchte Austauschkopplung, die in Wirklichkeit nicht „punktförmig“ einsetzt, sondern ein (endlich kleines) Intervall hat, von der bisher betriebenen „Punktpophysik“ zu befreien.

III. Schwankungserscheinungen der Antigoritwellen

1. Die Antigoritwellen als „Versetzungswellen“ im Blickfeld des „in step“-Prinzips

a) Zur Auswahl der Überperioden A_m

Wie im I. und II. Kap. gezeigt, genügt es, bei Untersuchung der Auswahl einer bestimmten Überperiode aus der Überperioden-Folge die asymmetrischen Halbwellen der Antigorite durch kreiszylindrische zu ersetzen. Abb. 25a stellt eine solche für den Fall von $n = 6$ Bausteinen pro Halbwelle schematisch dar, sie wird überlagert von einer Halbwelle mit 7 Bausteinen — derart, daß sich beide Halbwellen nach Durchlaufen des Winkels 2ω bezüglich des Krümmungszentrums M miteinander „in step“ befinden (an

Abb. 25: Zur Entstehung der Antigorit-Halbwellen mit definierter Anzahl von Bausteinen durch scharfe bzw. beschränkt unscharfe Koinzidenz.

a) Schematische (noch nicht kristalline!) Halbwellen, die von einem bei Q gedachten Antigoritkeim aus successive ihre Bausteine 1, 2, ... 6 bzw. 1', 2', ... 6', 7' aneinanderfügen. Man erkennt in radialer Blickrichtung die Stufenversetzungen der Bausteine ... 3,3'; 4,4'... mit der maximalen Versetzung 6,6'. Dagegen befinden sich 6,7' „in step“, so daß das Atom bzw. die Atomgruppe in 7' nach dem Platz 6 umklappen kann (durch Pfeil 7' angedeutet), wenn dieser Platz energetisch günstiger ist, was beim Antigorit zutrifft. Dasselbe würde dann fortlaufend in \mathcal{C}' -Richtung eintreten, so daß — speziell in diesem Fall — jeweils 6 Bausteine auf der Halbwelle liegen, die dann nach der beschriebenen Koinzidenz durch Umklappung in die endgültige kristalline Gestalt übergeht. \mathcal{C}' ist nicht zu verwechseln mit der kristallinen Periode \mathcal{C} in b) — dies liegt daran, daß wir die Atomplätze in den einzelnen Bausteinen willkürlich (anders als beim Antigorit) gelegt haben; außerdem zeigt dies zugleich die Abhängigkeit des monoklinen Winkels β von der Lage der bei der Koinzidenz beteiligten Atome in der Elementarzelle an.

b) Situation am linken Wendepunkt Q der Antigoritwelle — untere Figur: Antigoritfall, obere Figur: wenn das in a) durch 7' \rightarrow 7' angedeutete Umklappen nicht eintreten könnte (Koinzidenzverhinderung), was entweder zum Röllchen führt oder zu einer weiter entfernt liegenden Koinzidenz (Koinzidenzverzögerung). Von P bzw. Q wegweisende gekrümmte Pfeile geben die Wachstumsrichtung mit richtiger Krümmung an.

c) Scharfe Koinzidenz nach n Schritten: Das hier vergrößert gezeichnete d entspricht der Bausteinlänge d in a) und der Tetraeder-Kantenlänge in b). Die obere Halbwelle von a) enthält einen Baustein (Tetraeder) mehr als die untere. Die Länge d wird daher in n Schritten der Länge d/n (entsprechend den Stufenversetzungen) durchlaufen, wonach scharfe Koinzidenz eintritt — dies entspricht dem Fall der „richtigen“ Krümmung.

d) Unscharfe Koinzidenz nach n Schritten wegen Abweichung von der „richtigen“ Krümmung.

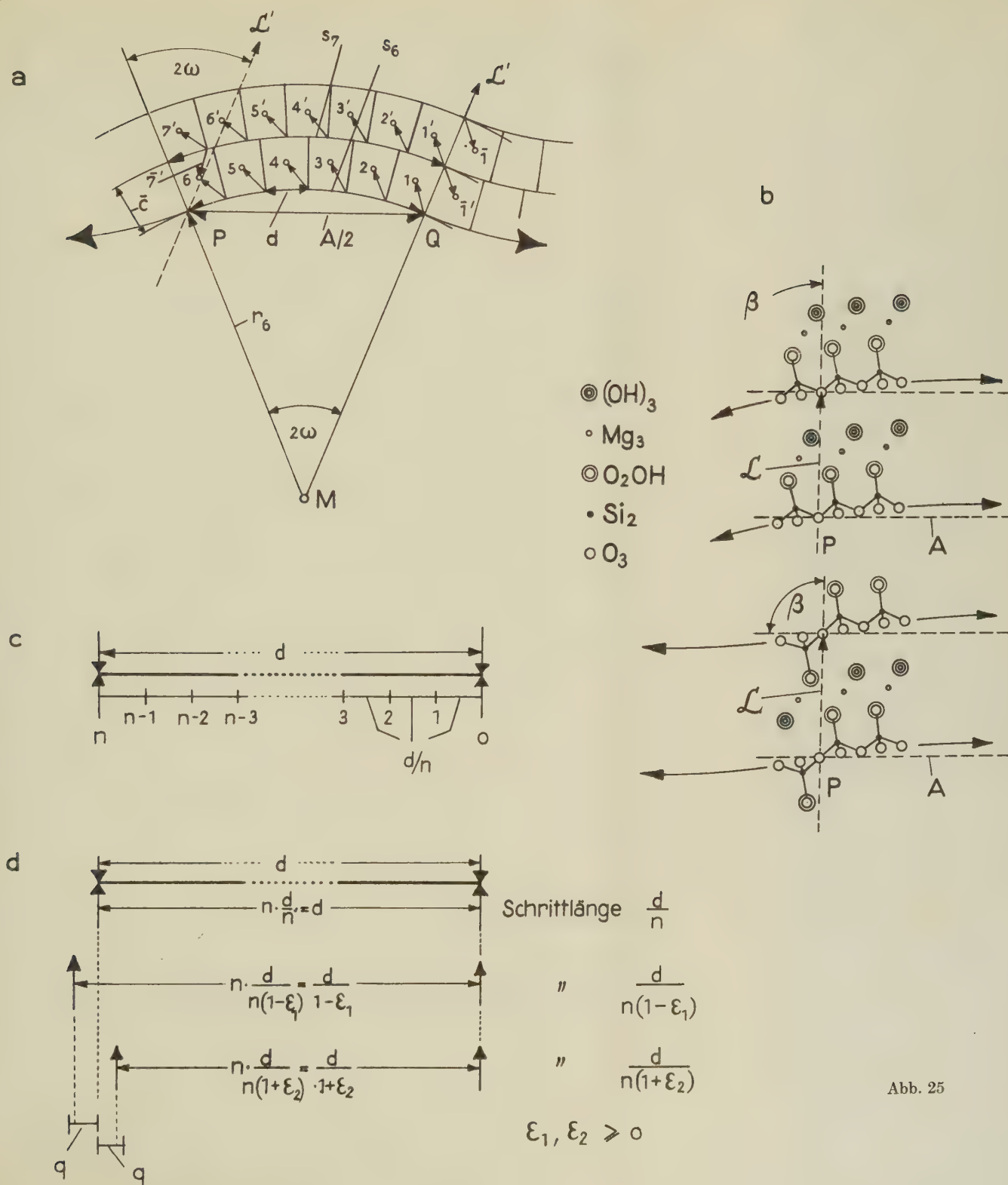


Abb. 25

allen anderen Stellen sind die Bausteine — z. B. 3 und 3' — gegeneinander versetzt). Diese (Stufen-)Versetzungen betragen der Reihe nach $d/6, 2d/6, \dots, 5d/6, 6d/6 = d$ (= „in step“). Die eingetragenen Pfeile innerhalb der Bausteine sind Ortsvektoren von Atomen (oder auch Repräsentanten für Atomgruppen). An den Wendepunkten der Antigoritwelle tritt — in Abb. 25a ist dies links der durch P gehenden Linie \mathfrak{C}' der Fall — eine Umkehr der Atomnetzfolge $\text{O}_3\text{-Si}_2\text{-O}_2\text{OH-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ ein, bei der — wie im II. Kap. beschrieben — der Austausch



stattfindet. Dies soll durch das Umklappen des Vektors 7' nach 6 markiert werden; dabei besetzt die Atomgruppe $\text{O}_2(\text{OH})$ die Plätze der $(\text{OH})_3$ -Gruppe usw. Abb. 25a stellt den Fall exakter Koinzidenz dar (genaues Zusammenfallen der Atomplätze beider Gruppen). Wir fragen nun, welche Bedingungen müssen erfüllt sein, daß der Vektor 7' nach 6 umklappen kann? Oder wie groß darf die Unschärfe dieser Koinzidenz (die durch die Differenz der Endpunkte der Ortsvektoren 6 und $\bar{7}'$ definiert sei) sein, wenn auf der Halbwelle 6 Bausteine zu liegen kommen sollen? Wir können diese Frage am leichtesten mit den Stufenversetzungen beantworten, da das Intervall d (beim Antigorit ist d die Tetraeder-Kantenlänge in der Si_2O_5 -Schicht: Abb. 25b) in 6 bzw. im allgemeinsten Fall in n Schritten der Schrittlänge $d/6$ bzw. d/n durchlaufen wird, wie es Abb. 25c für den Fall scharfer Koinzidenz demonstriert. Abb. 25d stellt den Fall scharfer Koinzidenz mit zwei Fällen unscharfer Koinzidenz gegenüber, bei denen einmal die Schrittlänge größer — nämlich $d/n (1 - \varepsilon_1)$ — und einmal kleiner als d/n — nämlich $d/n (1 + \varepsilon_2)$ — ist. Die obere Grenze für die Koinzidenzunschärfe, wo der Austausch α von Gl. (1) gerade noch stattfinden kann, nennen wir q — über q ²⁴), das zunächst noch unbekannt bleibt, können wir erst später Annahmen machen. Nach Abb. 25d erfolgt die Austauschkopplung nach n Schritten (= n Bausteine auf der Halbwelle \frown) nur dann, wenn

$$n \cdot d/n (1 - \varepsilon_1) - n \cdot d/n < q \quad \text{bzw.} \quad n \cdot d/n - n \cdot d/n (1 + \varepsilon_2) < q,$$

woraus sich die Ungleichungen

$$(2a) \quad \varepsilon_1 < \frac{q}{d + q} \left(\simeq \frac{q}{d} \left(1 - \frac{q}{d} \right) \text{ für } \frac{q}{d} \ll 1 \right)$$

$$(2b) \quad \varepsilon_2 < \frac{q}{d - q} \left(\simeq \frac{q}{d} \left(1 + \frac{q}{d} \right) \text{ für } \frac{q}{d} \ll 1 \right)$$

ergeben. ε_1 und ε_2 sind hiernach scheinbar von n unabhängig; dies liegt

²⁴) Im II. Kap. wurde q Austauschkopplungslänge genannt, da mit dem durch Gl. (1) zum Ausdruck gebrachten Austausch α eine Kopplung zweier Antigorit-Halbwellen stattfindet, der zugleich die Bildung des kristallinen Übergitters $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ ($\mathfrak{A} = \text{Überperiode}$) bewirkt.

jedoch an der Art unseres Ansatzes, den wir ja für den Fall n machten — n steckt daher implicit in ε_1 und ε_2 .

Für das Auftreten eines bestimmten n erwarten wir folgendes:

1.: Wäre $q = 0$, so gäbe es nur den Fall scharfer Koinzidenzen von Abb. 25b mit der Schrittlänge d/n , dem eine äußerst geringe Wahrscheinlichkeit zukommt, da die Schrittlänge nur in den seltensten Fällen genau d/n sein wird (unrealistischer Fall von Punktphysik).

2.: $q > 0$: a) Je kleiner n ist, um so unwahrscheinlicher ist das Eintreten der Austauschkopplung nach n Schritten; um so eher kommt es zur Koinzidenzverhinderung und damit zur Koinzidenzverzögerung, dann wird nicht das Intervall d durchlaufen, sondern ein Vielfaches davon. b) Bei sehr großen n kommt die Schrittlänge d/n in die Größenordnung von q ; entsprechend sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes n auftritt, da jetzt zwei oder mehrere aufeinanderfolgende n gleichberechtigte Partner werden, z. B. wenn der n -te und $(n + 1)$ -te Schritt innerhalb des Intervalles q stattfinden. c) Es ist daher ein Intervall bei mittleren n zu erwarten, wo ein bestimmtes n mit Gewißheit und damit eine definierte Überperiode auftritt. Dies entspricht den experimentellen Ergebnissen im II. Kap. Ein Beispiel zu 2b): Sei $\varepsilon_2 = \frac{1}{n} < q/d - q$, so würde wegen Gl. (2b) schon nach n Schritten Koinzidenz eintreten können, obwohl in diesem Fall $d - (n + 1) d/n (1 + \frac{1}{n}) = d - d = 0$ ist, d. h. nach $(n + 1)$ Schritten scharfe Koinzidenz möglich wäre.

Ist Gl. (2b) nicht erfüllt, sondern $\varepsilon_2 > q/d - q$ (das bedeutet eine Verkürzung der Schrittlänge), so verzögert sich die Koinzidenz (mindestens) bis zum $(n + 1)$ -ten Schritt. Sie findet dort statt, wenn gemäß Abb. 25d

$$(3a) \quad \frac{(n + 1)d}{n(1 + \varepsilon_2)} - d < q, \text{ d. h. } \varepsilon_2 > \frac{d - nq}{n(d + q)} \left\{ \simeq \left(\frac{1}{n} - \frac{q}{d} \right) \left(1 - \frac{q}{d} \right) \text{ für } \frac{q}{d} \ll 1 \right\}$$

ist. Wenn also schon beim n -ten Schritt Koinzidenz eintreten soll, so muß nach (3a) $\varepsilon_2 < (d - nq)/n(d + q)$ und außerdem (2b) erfüllt sein. Setzen wir beide Beziehungen „gleich“²⁵⁾, so bekommen wir einen ersten Aufschluß über die Größenordnung von q :

$$(3b) \quad \frac{d - nq}{n(d + q)} \sim \frac{q}{d - q} \text{ liefert } q \sim d/2n + 1$$

als notwendige (letzten Endes aus dem Experiment zu bestimmende) Koinzidenzlänge (= Austauschkopplungslänge) nach n Schritten. Mit (2b) folgt nun sofort

$$(3c) \quad 0 \leq \varepsilon_2 < 1/2n$$

als Forderung, daß nach n -Schritten noch Koinzidenz eintreten kann.

²⁵⁾ Diese Gleichsetzung ist zwar nicht ganz korrekt (d. h. nicht auf den Punkt genau), aber gut genug, da es sowieso keine „Punktphysik“ (höchstens eine theoretische) gibt; in unserem Fall bedeutet dies, daß es wenig Sinn hätte, die Länge q unendlich genau bestimmen zu wollen.

Dieselben Überlegungen sind jetzt noch mit ε_1 anzustellen. Gemäß Abb. 25d tritt schon nach $(n-1)$ Schritten Koinzidenz ein, wenn

$$(4a) \quad d - (n-1) d/n (1-\varepsilon_1) < q, \text{ d. h.} \\ \varepsilon_1 > \frac{d-nq}{n(d-q)} \left\{ \simeq \left(\frac{1}{n} - \frac{q}{d} \right) \left(1 + \frac{q}{d} \right) \text{ für } \frac{q}{d} \ll 1 \right\}$$

ist. Zusammen mit (2a) folgt dann

$$\frac{(d-nq)}{n(d+q)} < \varepsilon_1 < \frac{q}{d+q}.$$

Die rechte Ungleichung hiervon besagt, daß nach n Schritten, die linke, daß schon nach $(n-1)$ Schritten Koinzidenz eintritt. Das letztere wird wirklich eintreten, wenn $\varepsilon_1 > q/d+q$ (das bedeutet eine Erhöhung der Schrittlänge) ist. Die analoge „Gleichsetzung“²⁵⁾ wie bei Gl. (3b)

$$(4b) \quad \frac{d-nq}{n(d-q)} \sim \frac{q}{d+q} \text{ liefert } q \sim d/2 \, n-1$$

als notwendige Koinzidenzlänge nach $(n-1)$ Schritten, die durch Erhöhung von $(n-1)$ auf n für n Schritte $q \sim d/2 (n+1) - 1 = d/2 \, n+1$ lautet, was mit (3b) übereinstimmt. Aus (2a) folgt schließlich

$$(4c) \quad 0 \leq \varepsilon_1 < 1/2n+2.$$

ε_1 und ε_2 (und daher auch die möglichen Abweichungen von der „richtigen“ Schrittlänge d/n) sind also nicht symmetrisch in n , werden es aber um so mehr, je größer n ist.

In Tab. 6 sind einige Zahlenwerte für die Größen ε_1 , ε_2 und q zusammengestellt. Man sieht dort, daß für kleine n die notwendige Koinzidenzunschärfe „unvernünftig“ große Werte annehmen müßte, wo die Austauschkopplung (1) keinesfalls schon wirksam werden könnte. Andererseits ist q für sehr große n sehr klein, so daß mehrere n miteinander gleichberechtigt sind, wie es unserer Erwartung entspricht. Bei mittleren n -Werten kann durchaus der Fall eintreten, daß zwei in A-Richtung aufeinander folgende Halbwellen, \frown und \smile , von Abb. 25 miteinander so wechselwirken, daß auf der einen Halbwelle n , auf der anderen $n \pm 1$ Tetraeder zu liegen kommen. Dies trifft beim Antigorit von Mikonui auch wirklich zu; dort ist $\tilde{n} = n = 9$ und $\tilde{n} = n-1 = 8$, was der beob-

Zur Koinzidenzunschärfe*)

Tab. 6.

n	$\varepsilon_1 \leq 1/2n+2$	$\varepsilon_2 \leq 1/2n$	$q \sim d/2n+1$ (in Å)
1	0,25	0,5	0,855
2	0,167	0,25	0,513
3	0,125	0,167	0,367
4	0,100	0,125	0,285
5	0,083	0,100	0,233
6	0,071	0,083	0,197
7	0,063	0,071	0,171
8	0,056	0,063	0,151
9	0,050	0,056	0,135
10	0,045	0,050	0,122
12	0,038	0,042	0,103
14	0,033	0,036	0,088
16	0,029	0,031	0,078
18	0,026	0,028	0,069
20	0,024	0,025	0,063
*) Tetraeder-Kantenlänge $d = 2,56_5 \text{ Å}$ (nach II)			

achteten Überperiode $A = A_{17} = 43,3 \text{ \AA}$ entspricht. Nach Tab. 6 ist ihr ein mittlerer q -Wert

$$(5a) \quad \bar{q} = \frac{1}{2} (0,151 + 0,135) = 0,143 \text{ \AA} \sim d/17$$

zugeordnet. Es ist zu erwarten, daß die obere Grenze der „Reichweite“ der mit (1) verbundenen Austauschkräfte in der Größenordnung von $1/10 \text{ \AA}$ liegt; wir fassen daher \bar{q} als diesen oberen Grenzwert auf, ohne zu behaupten, daß der numerische Wert von (5a) schon der endgültige ist, wollen aber festhalten, daß q eine der Austauschkopplung (1) entsprechende Eigenlänge ist, die von n unabhängig sein muß! Infolgedessen gibt es ein einziges charakteristisches \bar{q} für alle Antigoritwellen, d. h. für alle n , und alle n „korrespondieren“ mit diesem. Dieselbe „Korrespondenz“ überträgt sich auf alle ε_1 , ε_2 -Werte von Tab. 6: es gibt nur noch $\bar{\varepsilon}_1 \sim \bar{\varepsilon}_2 \sim \bar{\varepsilon}$

mit

$$(5b) \quad \bar{\varepsilon} < \frac{1}{2} \left(\frac{1}{18} + \frac{1}{16} \right) \sim \frac{1}{17} \sim \bar{q}/d \text{ (beachte } m = 17!).$$

Wir müssen nun aus diesen Unschärfebeziehungen die Konsequenzen auf die möglichen Krümmungsschwankungen der Antigoritwellen ziehen und lesen aus Abb. 25a die schon in den beiden ersten Kapiteln abgeleiteten Relationen ab: Bogenlänge $s_6 = 6d = 2\omega r_6$ und $s_7 = 7d = 2\omega r_7 = 2\omega \cdot (r_6 + \bar{c})$, daraus²⁶⁾

$$(6a, b) \quad 2\omega = d/\bar{c} \text{ und } r_6 = 6\bar{c} \text{ oder } r_n = n\bar{c},$$

$$(6c, d) \quad \left(\frac{\Delta}{2} \right)_n = 2 \sin \omega \cdot r_n = (2\bar{c} \cdot \sin \omega) n \text{ und } s_n = n d = (2\omega \bar{c}) \cdot n.$$

Den Radius $r_n = n \cdot \bar{c}$ entspricht der Fall scharfer Koinzidenz von Abb. 25c mit der Schrittlänge d/n . Zu den Schrittlängen d/n ($1 - \varepsilon_1$) bzw. d/n ($1 + \varepsilon_2$) bei unscharfer Koinzidenz gehören die Radien $\bar{c}n$ ($1 - \varepsilon_1$) bzw. c_n ($1 + \varepsilon_2$). Statt scharf definierter Radien sind also Radienintervalle

$$(7a) \quad \bar{c}n(1 - \varepsilon_1) \leq r_n \leq \bar{c}n(1 + \varepsilon_2)$$

zulässig, innerhalb denen der Austausch α von Gl. (1) nach n Schritten stattfinden kann. ε_1 und ε_2 sind dabei (in allgemeinsten Form) den Bedingungen (3c) und (4c) unterworfen bzw. mit $\bar{\varepsilon}$ von (5b) zu identifizieren. Im letzten Fall lautet (7a)

$$(7b) \quad \bar{c}n(1 - \bar{\varepsilon}) \leq r_n \leq \bar{c}n(1 + \bar{\varepsilon})$$

oder bei Normierung auf \bar{c}

$$(7c) \quad n(1 - \bar{\varepsilon}) \leq R_n \leq n(1 + \bar{\varepsilon}) \text{ mit } R_n = r_n/\bar{c}.$$

²⁶⁾ An und für sich muß s_n nicht unbedingt gleich nd sein. Gemäß Abb. 1a kommt es nur darauf an, daß $s_{n+1} - s_n = d$ ist, was auch dann noch der Fall ist, wenn man eine (von n unabhängige) Konstante hinzufügt: $s_n = nd + \Delta$. Entsprechend modifizierten sich dann die Krümmungsradien r_n zu $r_n = n\bar{c} + \Delta/r$ mit $\Delta/r = \Delta s/2\omega$, was einer geringfügigen Verschiebung der gesamten r_n -Skala in sich gleichkäme, unsere folgenden Betrachtungen aber insofern nicht beeinflußt, da wir ohnehin auf die Bestimmung möglicher Radienschwankungen aus sind. Daher lassen wir Δ/r bzw. Δ/s fort.

Krümmungsradien außerhalb dieser Intervalle können nicht auftreten; es gibt also verbotene und erlaubte Zonen für die Krümmungsradien bzw. für die ihnen zugeordneten möglichen mittleren Krümmungen der Halbwellen in verschiedenen Antigoriten. (7c) zeigt, daß mit wachsendem n die erlaubten Zonen mit der Breite $n(1+\varepsilon) - n(1-\varepsilon) = 2\varepsilon n$ immer breiter, die verbotenen immer schmaler werden, so daß von einem bestimmten n ab eine Überlappung der erlaubten Radienbänder eintritt. Dies ist der Fall, wenn $(n+1)(1-\bar{\varepsilon}) = n(1+\bar{\varepsilon})$, d. h. $n = 1 - \bar{\varepsilon}/2\bar{\varepsilon}$ oder auch $\bar{\varepsilon} = 1/2n + 1$ (vgl. hierzu Gl. 3b). In Abb. 26a sind die Radienbänder R_n in Abhängigkeit von $\bar{\varepsilon}$ eingetragen. Rechts der Randkurve²⁷⁾

$$(8a) \quad k_1, \text{ wo } \bar{\varepsilon} = 1/2n + 1 \text{ und } R_n = n \left(1 + \frac{1}{2n+1} \right) \text{ ist,}$$

fangen benachbarte Bänder an sich zu überlappen, es beginnt also ein (einfaches) Kontinuum. Rechts von der Randkurve²⁷⁾

$$(8b) \quad k_2, \text{ wo } \bar{\varepsilon} = 1/n + 1 \text{ und } R_n = n \left(1 + \frac{1}{n+1} \right) \text{ ist,}$$

überlagern sich schon übernächste Bänder, bei k_2 beginnt also ein zweifaches Kontinuum. Allgemein beginnt sich rechts von

$$(8c) \quad k_\nu, \text{ wo } \bar{\varepsilon} = \nu/2n + \nu \text{ und } R_n = n \left(1 + \frac{\nu}{2n+\nu} \right) \text{ ist,}$$

ein ν -faches Kontinuum neben dem bereits bestehenden 1-, 2-, ... ($\nu-1$)-fachen Kontinuum aufzubauen²⁸⁾. Diese Gebiete sind für uns weniger interessant, da sich hier mehrere R_n -Bänder überlagern und dadurch die Auszeichnung eines bestimmten n verlorengeht. Im Hinblick auf (6c) ist dies gleichbedeutend damit, daß keine definierten Überperioden (\sim)

$$(9a) \quad A_m = \left(\frac{A}{2} \right)_{\hat{n}} + \left(\frac{A}{2} \right)_{\check{n}} \text{ mit } m = \hat{n} + \check{n}$$

mehr auftreten können, sondern statistisch willkürlich gewellte Strukturen den Vorzug haben, deren Wellenachse (= Fortpflanzungsrichtung der materiellen Welle) nicht mehr wie beim Antigorit in der kristallinen (001)-Fläche liegt. Für diese in detail nicht mehr erfaßbaren Wellenstrukturen wäre eine R_n -Statistik anzusetzen.

In Abb. 26b sind drei aus 26a (dort durch Pfeile markierte) Fälle der R_n -Bandfolge entnommen; der mittlere entspricht dem Antigorit mit $A = 43,3 \text{ \AA}$ ($\hat{n} = 9$, $\check{n} = 8$) gemäß Gl. (5b): zwischen $n = 8$ u. 9 beginnt das Kontinuum k_1 , was im dritten Beispiel ($\varepsilon = 0,12$) schon bei $n = 4$ einsetzt und im ersten ($\varepsilon = 0,02$) erst bei $n = 23$ beginnen würde.

Wir leiten abschließend hierzu noch eine Unschärfebeziehung ab, die die obere Grenze q der mit dem Austausch α von Gl. (1) verbundenen Aus-

²⁷⁾ „Rechts von der Randkurve“ bedeutet nicht nur von einem bestimmten $\bar{\varepsilon}$ ab, sondern bei festgehaltenem ε auch von einem bestimmten $n = N$ ab, da oberhalb dieses N ebenfalls die verbotenen Zonen verschwinden: für $n(\varepsilon) > N(\varepsilon)$ liegt ja die betreffende Randkurve wieder links von $\varepsilon = \text{const.}$

²⁸⁾ In den Gl. (8) bedeutet R_n der obere Rand der erlaubten R_n -Bänder von (7c).

tauschkräfte, die Überperiode A_m und die Elementarlänge d der Grundbausteine (in unserem Fall ist d die Tetraeder-Kantenlänge) verknüpft. Zunächst folgt aus (6a), (6c) und (9a)

$$(9b) \quad A_m = \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot d \cdot m.$$

Aus Gl. (5b), $\bar{\varepsilon} \sim 1/m \sim \bar{q}/d$, entsteht dann nach Multiplikation mit d und A_m

$$(9c) \quad \bar{q} = \frac{\sin \omega}{\omega} \cdot \frac{d^2}{A_m}.$$

Für kleine ω ist $\sin \omega/\omega \sim 1$. A_m liefert das Experiment. Infolgedessen gibt (9c) bei plausiblen Annahmen über \bar{q} Auskunft über die Größenordnung der Elementarlänge d der Grundbausteine, aus denen sich die Schichtwelle aufbaut. Dies gilt ganz allgemein auch für andere Wellenstrukturen mit ähnlichem Bauprinzip.

b) Krümmungs-Schwingungen

Liegt der ursprüngliche Radius innerhalb eines erlaubten Bandes, etwa im n -ten, so bestehen nach den bisherigen Ausführungen keine Koinzidenzschwierigkeiten, und es bildet sich eine definierte Überstruktur mit dem Radius $r = r_n$ und der Überperiode $A = A_{2n}$ (mit $2n$ Tetraedern auf der Doppel-Halbwelle $P \frown Q \smile R$), liegt er dagegen in der verbotenen Zone, etwa in der Mitte zwischen dem n -ten und $(n+1)$ -ten, so ist Koinzidenz im strengen Sinne ausgeschlossen — um so eher, je kleiner n ist, da bei kleinen n die verbotenen Zonen am breitesten sind. Bedenkt man jedoch, daß die entstehenden Halbwellen thermische Schwingungen ausführen, was Krümmungsänderungen (Krümmungsschwingungen) gleichkommt, so kann u. U. das n -te oder $(n+1)$ -te Band erreicht werden — Abb. 27 erläutert dies in detail. Erreicht die Halbwelle $P \frown Q$ z. B. das $(n+1)$ -te Band, was einem etwas größeren Radius als dem ursprünglichen entspricht, so kann dadurch ein Ausgleich eintreten, daß die in Wellenrichtung folgende Halbwelle $Q \smile R$ das n -te Band vorzieht und daher $m = n+1 + n = 2n+1$ Tetraeder auf der Doppel-Halbwelle zu liegen kommen. Natürlich wird diese im Endeffekt einen durchschnittlichen mittleren Krümmungsradius haben, der zwischen dem $(n+1)$ -ten und n -ten Band liegt. Wird trotz der von Abb. 27 veranschaulichten Krümmungs-Schwingung kein benachbartes Band erreicht, so tritt Koinzidenzverhinderung ein, die zu höheren Überstrukturklassen führen kann.

Abb. 26: Erlaubte und verbotene Radien:

a) Bandfolge R_n nach Gl. (7c), b) Drei Fälle, in a) durch Pfeile markiert.

Die schraffierten Gebiete sind verbotene Radienzonen, die hellen Bereiche erlaubte Radienbänder. Die mittlere Figur von b) entspricht dem Antigorit unter der Annahme, daß $\bar{\varepsilon}$ nach Gl. (5b) gleich $\bar{q}/d \sim 1/17$ ist. Hier berühren sich bereits das 8. und 9. Band, darüber gibt es keine verbotenen Zonen mehr (Kontinuum), was damit gleichbedeutend ist, daß Serpentinsschichten, deren ursprünglicher Krümmungsradius r^0 im Kontinuum liegt, mit immer geringerer Wahrscheinlichkeit definierte Überstrukturen bilden können — um so weniger, je „tiefer“ r^0 im Kontinuum, d. h. je größer r^0 gegenüber $8\bar{c}$ oder $9\bar{c}$ ist. Es gibt also eine obere Grenze für definierte Überperioden $A = A_m$.

b

a

Bandfolge der $R_n - R_n(\xi)$

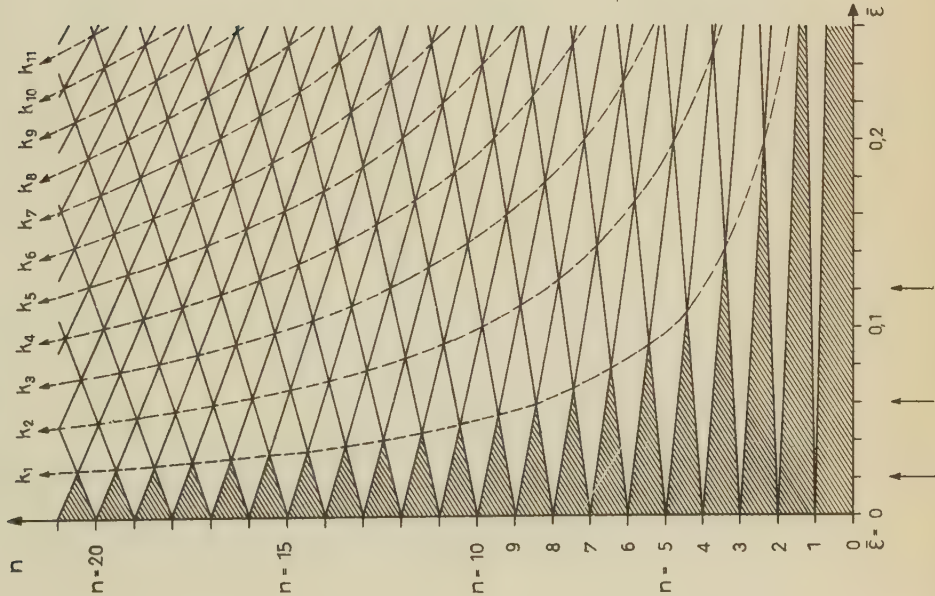
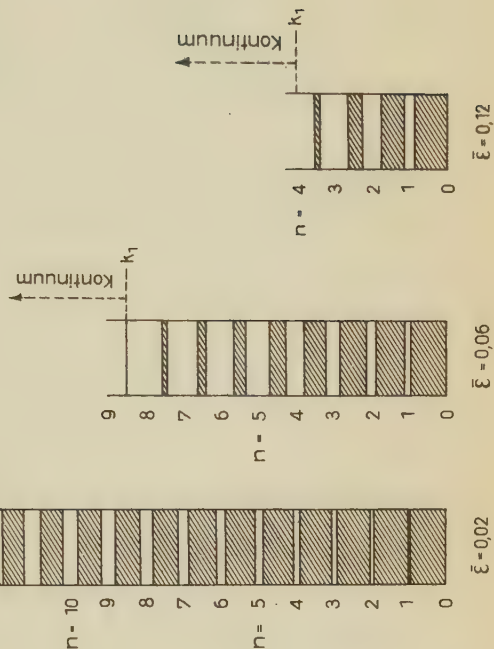


Abb. 26



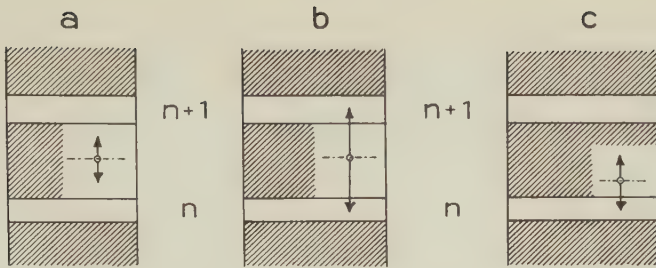


Abb. 27: Zur Krümmungs-Schwingung:

a) Krümmungs-Schwingung einer Halbwelle in der verbotenen Zone zwischen dem n -ten und $(n+1)$ -ten erlaubten Band mit so kleiner Amplitude, daß keines der Bänder erreicht wird und nach n bzw. $n+1$ Schritten noch keine, aber nach $2n$, $2n+1$ oder $2n+2$ Schritten verzögerte Koinzidenz eintreten kann.

b) Krümmungs-Schwingung einer Halbwelle zwischen dem n -ten und $(n+1)$ -ten Band, bei der die Amplitude beider Bänder erreicht wird, d. h. Koinzidenz nach n oder $n+1$ Schritten und daher Bildung von Halbwellen aus n oder $n+1$ Bausteinen.

c) Einseitiges Erreichen des n -ten Bandes durch die Amplitude der Krümmungs-Schwingung, d. h. Koinzidenz nach n Schritten und Bildung von Halbwellen aus n Bausteinen.

2. Schwankungsursachen und -grenzen

Die bisherigen Ausführungen beschäftigten sich mit verschiedenen Überperioden und Radienbändern, die folgenden sollen den Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Einflüssen herstellen.

a) Thermodynamisches

Da die Antigoritschichten aus einer Si_2O_5 - und brucit- $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ -ähnlichen Schicht bestehen, läßt sich bezüglich ihrer Krümmung bis zu einem gewissen Grade ein Vergleich mit einem Bifilarstreifen anstellen, dessen Folien verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten

$$(10a) \quad \alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{p, c},$$

Spannungskoeffizienten

$$(10b) \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{l, c},$$

Kompressibilitäten

$$(10c) \quad \kappa = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_{T, c},$$

chemische Austausch-Koeffizienten

$$(10d) \quad \gamma = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial c} \right)_{T, p},$$

besitzen (p = Druck, T = Temperatur, c = chemische Konzentration). l sei die Länge der Folien, die bei $p = p_0$, $T = T_0$ und $c = c_0$ zu einem ebenen (ungekrümmten) Bifilarstreifen vereinigt werden: $l = l(p_0, T_0, c_0)$. Je nach der Differenz der Koeffizienten von (10) wird sich bei anderen p ,

T-, c-Werten in jeder Folie eine andere Länge $l = l_1(p, T, c)$ bzw. $l_2(p, T, c)$ und damit eine Krümmung $k = k(p, T, c)$ des Streifens einstellen, für die aus Abb. 28 wegen $k = 1/r$

$$(11a) \quad k = k(p, T, c) = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad \text{mit } \Delta l = l_2 - l_1$$

folgt (im Nenner ist l_1 durch l ersetzt). Daraus

$$\frac{\partial k}{\partial p} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Delta l}{l} \right) = \frac{1}{e} \left(\frac{1}{l} \frac{\partial \Delta l}{\partial p} - \frac{\Delta l}{l^2} \frac{\partial l}{\partial p} \right)$$

oder mit (10c) bei Vernachlässigung des von 2. Ordnung kleinen Gliedes $\kappa \cdot \Delta l/l$

$$(11b) \quad \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_{T, c} = - \Delta \kappa / e \quad (\text{isotherm-isochemisch}).$$

Ebenso

$$(11c) \quad \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_{p, c} = \Delta \alpha / e \quad (\text{isobar-isochemisch})$$

und

$$(11d) \quad \left(\frac{\partial k}{\partial c} \right)_{p, T} = \Delta \gamma / e \quad (\text{isobar-isotherm}),$$

letzteres z. B. durch Ionenaustausch in einer Folie. Bei konstanter Krümmung, d. h.

$$(12a) \quad dk = \frac{\partial k}{\partial p} dp + \frac{\partial k}{\partial T} dT + \frac{\partial k}{\partial c} dc = 0,$$

folgt mit (11) die Verknüpfung der Parameteränderungen ²⁹⁾

$$(12b) \quad \Delta \kappa \cdot dp = \Delta \alpha \cdot dT + \Delta \gamma \cdot dc.$$

Bei Druckänderung dp ist hiernach dT und dc vorgeschrieben, da die Krümmung erhalten bleiben soll. Überträgt man diese Relationen auf die polare Doppelschicht des Antigorits, so ist natürlich zu bedenken, daß κ , α und γ — auch wenn man sie für die Si_2O_5 - und Brucitschicht getrennt bestimmen könnte — durch den Zusammentritt beider Schichten zur Doppelschicht modifiziert

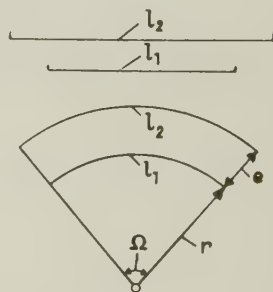


Abb. 28: Zur Krümmung eines Bifilarstreifens mit dem effektiven Folienabstand e bei verschiedenen Temperaturen T , Drucken p und chemischen Zusammensetzungen c : $l_1 = l_1(p, T, c)$, $l_2 = l_2(p, T, c)$, $l_1(p_0, T_0, c_0) = l_2(p_0, T_0, c_0) = l$.

$$\begin{aligned} \Omega r &= l_1 \\ \Omega (r + e) &= l_2 \\ \Omega &= \frac{1}{e} (l_2 - l_1) \end{aligned}$$

²⁹⁾ Bei Isochemie ($dc = 0$) folgt hieraus mit (12b) die Gleichung $\Delta \alpha = \Delta \kappa \cdot \beta \cdot p$, die der bekannten thermodynamischen Relation $\alpha = \kappa \cdot \beta \cdot p$ entspricht; in (12) ist dann die Länge l durch das Volumen V zu ersetzen; sie verknüpft dort auf der Fläche $p(T, V) = \text{const}$ (d. h. $dp = 0$) die Parameter T und V .

werden³⁰⁾ und daher auch $\Delta \kappa$, $\Delta \alpha$ und $\Delta \gamma$ dieser gegenseitigen Beeinflussung unterliegen, offen bleibt dabei ferner der effektive Schichtabstand e . Dies ist jedoch nur eine Abschätzungsfrage — viel wesentlicher ist für uns, daß ein und dieselbe Krümmung k durch verschiedene p -, T -, c -Tripel entstehen kann (soweit nicht noch andere Parameter bei der Antigoritbildung maßgebend beteiligt sind). Hieraus erleuchtet vor allem, daß auch isochemische ($dc = 0$) Antigorite verschiedener Fundorte nicht nur gleiche, sondern auch verschiedene Überperioden aufweisen können, da die Krümmung $k = k(p, T)$, folglich auch der ihr zugehörige Radius $r = 1/k = r(p, T)$ noch 2 Parameter enthält und A nach (6c) von r abhängt: $(A/2)_n = 2 \cdot \sin \omega \cdot r_n$. Isochemische Antigorite mit verschiedenen Überperioden, je nachdem bei welchem p oder T sie entstanden sind, werden nach Abkühlung auf Zimmertemperatur und Druckentlastung auf normalen Außendruck verschieden starke Spannungszustände aufweisen. Diese Erscheinungen sind jedem Mineralogen bekannt: es gibt geschmeidige Antigorite, die sich leicht mahlen lassen, und andere mit stärkeren elastischen Spannungen, die härter und dementsprechend schwerer zu mahlen sind und sich schon durch elastomechanisches Wegspringen kleiner Kriställchen beim Herauslösen aus der Probe oder beim Spaltungsversuch verraten, was bei der ersteren Art nicht beobachtet wird. Natürlich darf bei diesen Eigenschaften die Chemie (isomorpher Ersatz der Mg oder Si durch andere Atome) nicht übersehen werden.

b) Der p -, T -, c -Raum

Wegen (6a), $2\omega = d/\bar{c}$, folgt aus (9b)

$$(13a) \quad A_m = 2 \cdot \sin \omega \cdot \bar{c} \cdot m,$$

hierin sind wie r auch ω und \bar{c} Funktionen von p , T , c ³¹⁾, ebenso

$$(13b) \quad A_m = A_m(p, T, c).$$

Sei T , c konstant, so wird sich im Falle scharf definierter Koinzidenzen (Abschn. 1) eine Überstruktur mit m Tetraedern pro Überperiode nur bei einem bestimmten Druck $p = p_m$ bilden können. Oder wegen der Koinzidenzunschärfe \bar{q} von (5b) ist der mit p etwas schwankenden Überperiode A_m ein Druckintervall $p_m \pm \Delta p$ zuzuordnen. Wir erhalten dann analog zu den Radianbändern von Gl. (7) Druckbänder (mit möglicherweise dazwischenliegenden verbotenen Zonen):

$$(14a) \quad A_m \text{ für } p_m - \Delta p < p < p_m + \Delta p \text{ (isotherm-isochemisch)} \\ p_m = p_m(T, c) \text{ und } \Delta p = \Delta p(T, c).$$

Die Lage der Druckbänder wird von T und c bestimmt. Dasselbe läßt sich mit p , $T = \text{const}$ bzw. p , $c = \text{const}$ anstellen:

$$(14b) \quad A_m \text{ für } c_m - \Delta c < c < c_m + \Delta c \text{ (isobar-isotherm)}, \\ c_m = c_m(p, T) \text{ und } \Delta c = \Delta c(p, T) \text{ bzw.}$$

³⁰⁾ Das gilt auch für den nicht ohne weiteres gegebenen effektiven Folienabstand e der Gl. (11a), der jetzt „zwischen“ der Si_2O_5 - und Brucit-Schicht liegt.

³¹⁾ Unterscheide den chemischen Parameter c von dem mittleren Schichtabstand \bar{c} des Antigorits (Abb. 1 u. 3).

$$(14c) \quad A_m \text{ für } T_m - \Delta T < T_m < T_m + \Delta T \text{ (isobar-isochemisch),} \\ T_m = T_m(p, c) \text{ und } \Delta T = \Delta T(p, c).$$

Wir sehen hieraus, daß sich der p -, T -, c -Raum in lauter Zellen mit i. a. gekrümmten Begrenzungsflächen einteilen läßt. Innerhalb einer solchen Zelle kann nur eine bestimmte Überperiode A_m entstehen, so daß sich die Zellen selbst im Existenzbereich der Antigorite mit den Zahlen m durchnummerieren lassen. Entsteht in einer Zelle A_m , so entsteht in den Nachbarzellen $A_{m \pm 1}$.

Was bedeutet dies? Experimentell können wir $A = A_m$ messen und auch die chemische Zusammensetzung $c = c_m$ bestimmen; letztere muß — um eine genaue Zuordnung von c_m und A_m sicherzustellen — am gleichen Kristall wie die röntgenographische Messung vorgenommen werden (dies bedeutet zwar eine experimentelle Schwierigkeit, dürfte jedoch UV-spektral-analytisch oder mit einem evakuierten Röntgen-Fluoreszenzspektrometer zu bewältigen sein, s. auch 6. Abschn.). Es ist also

$$(15) \quad A_m = A_m(p, T, c_m)$$

mit bekannter linker Seite und bekanntem c_m . Diese Gleichung verknüpft daher p und T : $p = p(T)$ bzw. $T = T(p)$. Hält man jetzt p fest und variiert T , so findet man auf der isochemischen Isobaren das Intervall von T , in dem A_m entsteht; Analoges gilt für die isochemische Isotherme. Mit Hilfe systematisch gesteuerter Antigoritsynthesen ließen sich die Grenzen der Zellen im p -, T -, c -Raum abstecken. Damit ist gleichzeitig in Aussicht gestellt, die A_m -Folge der Antigorite als geologisches Thermometer und Manometer dienstbar zu machen. Es genügt dazu eine A_m - und c_m -Bestimmung; als Thermometer bedarf es noch geologischer Anhaltspunkte über den Druck, als Manometer über die Temperatur³²). Eine Abstastung des p -, T -, c -Raumes ist natürlich auch auf der Basis der durch (12a) definierten Hyperflächen $k = \text{const}$ möglich.

c) Physikalische A_m -Schwankungen (δA_m)

Es genügt hier, auf Gl. (9) in Kapitel I hinzuweisen. Eine Abschätzung für δA_m in Abhängigkeit von den Schwankungen physikalischer Parameter wurde in [25] gegeben, danach ist $\delta A_m = m d \cdot \delta \left(\frac{\sin \omega}{\omega} \right) = -m d \cdot \frac{\omega}{3} \delta \omega$

$$(16a) \quad 2 \cdot \delta A_m \leq 0,005 \cdot m (\text{\AA}); \text{ z. B. } 2 \delta A_{17} < 0,1 \text{\AA}.$$

Es kommt folgendermaßen zustande: Nach der Zelleinteilung des p -, T -, c -Raumes versteht sich, daß die Überperiode A_m in verschiedenen Zellen entstehen kann, z. B. in den Zellen mit den Parametertripeln p_m' , T_m' , c_m' und p_m'' , T_m'' , c_m'' ³³), wobei mindestens zwei Parameter in beiden Tripeln verschieden sein müssen, z. B. $p_m' \neq p_m''$, $T_m' \neq T_m''$, aber $c_m' = c_m''$ usf. Da wir die physikalischen Schwankungsursachen suchen

³²) Zu den „Labor-Parametern“ p , T , c müßten gegebenen Falles „vernünftige“ mineralogisch-geologische Parameter hinzugenommen werden.

³³) Für jeden Parameter gelten sinngemäß die Schwankungsgrenzen von (14).

(Isochemie) ist sowieso $c_m' = c_m'' = \text{const.}$ Es wird daher der endgültige, experimentell unter Normalbedingungen ($p^\circ = 1 \text{ atm}$, $T^\circ = 20^\circ \text{C}$) bestimmte A_m -Wert davon abhängen, in welcher Zelle, d. h. bei welchem Druck und welcher Temperatur der Antigorit entstanden ist. δA_m ergibt sich also durch Integration über die Druckentlastung und Abkühlung ($c = \text{const}$); wir drücken dies symbolisch durch den Grenzübergang (\lim) aus:

$$(16b) \quad \delta A_m = \delta A_m(p^\circ, T^\circ) = \lim_{\substack{p_m' \rightarrow p^\circ \\ T_m' \rightarrow T^\circ}} A_m(p_m', T_m') - \lim_{\substack{p_m'' \rightarrow p^\circ \\ T_m'' \rightarrow T^\circ}} A_m(p_m'', T_m'')$$

Dies gilt auch dann noch, wenn der Antigorit an verschiedenen Punkten ein und derselben Zelle entsteht — nur sind hier die δA_m -Grenzen verschwindend klein ($\ll (16a)$). Analoges gilt für den mittleren Krümmungsradius r , der bei Druckentlastung und Abkühlung kleine Änderungen erfahren kann — solche Abweichungen wurden bereits in Kapitel I besprochen. Es bedarf keiner Erläuterung, daß die beschriebenen (isochemisch-) physikalischen A_m -Schwankungen δA_m nicht nur innerhalb eines Vorkommens, sondern in gleichem Maße auch für den Vergleich der A_m -Werte isochemischer Antigorite verschiedener Vorkommen gelten. Für ein und denselben Kristall, bei dem man konstante Bildungsbedingungen voraussetzen darf, ist $\delta A_m = 0$, da hier die rechte Seite von (16b) identisch verschwindet ($p_m' = p_m''$, $T_m' = T_m''$)! Auf der Basis dieser Vorstellungen versteht sich von allein, daß in allen isochemischen Antigoriten mit gleichen Überperioden $A_m \pm \delta A_m$ — wie schon erwähnt — verschieden starke Spannungszustände herrschen müssen, je nachdem wie verschieden groß ihre δA_m -Abweichungen voneinander sind.

d) Chemische A_m -Schwankungen (ΔA_m)

Bei isomorphem Ersatz von Mg- oder Si-Atomen durch andere Kationen ist es wesentlich, ob dieser Ersatz homogen oder inhomogen erfolgt. Letzteres bedeutet, daß im gleichen Kristall die chemische Zusammensetzung von Elementarzelle zu Elementarzelle schwankt. Beim inhomogenen Einbau von Ionen unterschiedlicher Größe schwanken infolgedessen auch die Zelldimensionen — das Übergitter wird auf diese Weise gestört, es bleibt nur noch „im Mittel“ definiert, und die ursprünglich scharf definierten Gitterpunkte streuen jetzt um mittlere Lagekoordinaten. Diese Störung beeinflusst natürlich auch das Röntgenbeugungsbild im Hinblick auf die reflektierten Intensitäten, Reflexlagen und Reflexschärfen (letztere gebietet zur Vorsicht bei der Bestimmung der Kristallitgröße). Sinngemäß gilt dies natürlich ganz allgemein für Mischkristalle — in um so stärkerem Maße, je größer die Inhomogenitäten, d. h. die Schwankungen der chemischen Zusammensetzung und/oder auch der Dichte von Gitterstörungen von Zelle zu Zelle sind. Diese Fragen werden in Kap. IV behandelt.

Werden in jeder Zelle gleichviel Mg- und/oder Si-Atome durch andere Atome substituiert (homogen-isomorpher Ersatz), so wird das ganze Gitter in sich homogen gedehnt bzw. kontrahiert. Diese homogene Dehnung führt zu einer von der Überperiodenlänge abhängigen Verschiebung der gesamten

Überperiodenfolge A_m der Antigorite, sie wird in sich dilatiert oder kontrahiert, d. h., die Differenzen zwischen zwei Überperioden der Folge werden größer oder kleiner:

$$(17a) \quad A_m \rightarrow A_m + \Delta A_m.$$

Sei c_0 der chemische Parameter für den reinen Mg-, Si-Antigorit (keine Fremdatome) und $A_m(c_0) = A_m$ die zugehörige Überperiodenfolge, so wird bei Variation des chemischen Parameters c ³⁴⁾

$$(17b) \quad A_m(c) = A_m + \Delta A_m \text{ mit } \Delta A_m = \left(\frac{\partial A_m(c)}{\partial c} \right)_{c=c_0} \cdot \Delta c.$$

Ist die A_m -Folge für ein bestimmtes c , z. B. $c = c_0$ oder ein anderes, bekannt, so wird hieraus klar, wie man aus den gemessenen Abweichungen ΔA_m Folgerungen für den chemischen Parameter $c \neq c_0$ und damit eventuell für die Anwesenheit von bestimmten Fremdatomen ziehen kann. Gehen wir von Gl. (9b) aus und bedenken, daß für kleine ω der Quotient $\sin \omega / \omega \sim \text{const} \lesssim 1$ ist, so wird³⁵⁾

$$(17c) \quad \Delta A_m = \frac{\sin \omega}{\omega} \Delta d \cdot m \lesssim \Delta d \cdot m \text{ mit } \Delta d = \left(\frac{\partial d(c)}{\partial c} \right)_{c=c_0} \cdot \Delta c.$$

Dabei haben wir eine Länge der Si_2O_5 -Schicht, die Tetraederkantenlänge d , zugrunde gelegt; wir könnten die Längenänderung auch mit einer Elementarlänge der Oktaederschicht studieren, die folgenden Betrachtungen sind jedoch von dieser Wahl unabhängig. Wichtig zu (17c) ist dagegen die Feststellung, daß die chemischen A_m -Änderungen ΔA_m im Gegensatz zu den physikalischen δA_m von (18a), die von c -Schwankungen unabhängig sind, proportional mit Δc wachsen!

Sind r_K und r_E im regulären Polyeder die Radien der zentralen Kationen und der Anionen an den Ecken, so wird die Kantenlänge des regulären Tetraeders

$$(18a) \quad d = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} (r_K + r_E) = 1,633 (r_K + r_E).$$

Bei sich „berührenden“ Eckatomen ist

$$(18b) \quad r_E = d/2 \text{ und } r_K = \frac{d}{2} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right),$$

also im Falle von O^{--} -Ecken mit den GOLDSCHMIDT'schen Radien $r_{O^{--}} = 1,32 \text{ \AA} = d/2$ wird der Grenzradius

$$(18c) \quad r_K = 0,30 \text{ \AA}.$$

³⁴⁾ Eigentlich kann die chemische Variation nur diskontinuierlich erfolgen; die Verwendung von Differentialquotienten im Hinblick auf Abschn. 2a) gibt hier jedoch zu keinen Irrtümern Anlaß.

³⁵⁾ Eine geringfügige Erweiterung von (17c) führt auf die Beziehung

$$\Delta A_m = \left(\frac{\sin \omega}{\omega} \cdot d \cdot m \right) \cdot \frac{\Delta d}{d} \text{ oder } \frac{\Delta A_m}{A_m} = \frac{\Delta d}{d},$$

in der die homogene Dehnung noch klarer zum Ausdruck kommt.

Für alle zentralen Kationen mit $r_K < \bar{r}_K$ ändern sich die Tetraederdimensionen nicht mehr; für $r_K > \bar{r}_K$ wächst die Kantenlänge, und die „Berührung“ der Eckatome geht verloren. Die Kantenlänge des regulären Oktaeders (Index o) wird

$$(18d) \quad o = \sqrt{2} (r_{Ko} + r_{Eo}),$$

bei „Berührung“ der Eckatome ($r_{Eo} = o/2$) der Grenzzadius

$$(18e) \quad \bar{r}_{Ko} = \frac{o}{2} (\sqrt{2} - 1) = 0,414 \cdot \frac{o}{2},$$

d. h. im Falle von 0^{--} -Ecken ($r_0^{--} = 1,32 \text{ \AA} = o/2$)

$$(18f) \quad \bar{r}_{Ko} = 0,55 \text{ \AA}.$$

Sowohl $r_{Si^{4+}} = 0,39 \text{ \AA} > 0,30 \text{ \AA}$ als auch $r_{Mg^{2+}} = 0,78 \text{ \AA} > 0,55 \text{ \AA}$ liegen oberhalb der Grenzzadien (18c) bzw. (18f), so daß sich die Eckatome der Tetraeder und Oktaeder nicht „berühren“. Infolgedessen muß auch schon eine geringfügige Kationensubstitution an singulären Stellen der Antigoritwelle zu einer Änderung der Dimensionen dieser Polyeder und im Zusammenhang damit zu einer Krümmungsänderung der Antigoritschichten führen. Letzteres bedeutet, daß dann nicht die Überperiode A_m , sondern A_m , mit $m \neq m'$ entsteht (u. U. bei stärkerer Substitution auch eine ungekrümmte überperiodenfreie (ebene) Struktur), was in Kap. I und II eingehender besprochen wurde. Wir interessieren uns hier aber mehr für die Änderungen ΔA_m von (17c). Drei Beispiele mit übertriebenem Ersatz: Substituieren wir 5% Si durch Al, so würde wegen $r_{Al^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ nach (18a) $\Delta d = 0,015 \text{ \AA}$ und nach (17c)

$$\Delta A_m \sim m \cdot 0,015 \text{ \AA}, \text{ d. h. } \Delta A_{17} \sim 0,26 \text{ \AA},$$

bei Ersatz von 10% Si durch Al würde $\Delta d = 0,03 \text{ \AA}$ und

$$\Delta A_m \sim m \cdot 0,03 \text{ \AA}, \text{ d. h. } \Delta A_{17} \sim 0,52 \text{ \AA},$$

bei Ersatz von 10% Si durch Ge ($r_{Ge^{4+}} = 0,44 \text{ \AA}$) würde $\Delta d = 0,008 \text{ \AA}$ und

$$\Delta A_m \sim m \cdot 0,008 \text{ \AA}, \text{ d. h. } \Delta A_{17} \sim 0,14 \text{ \AA}.$$

Man sieht hieraus, wie sich chemisch homogener Austausch geometrisch in einer mit m wachsenden ΔA_m -Verschiebung der Überperioden A_m abbildet. Substitution von Kationen durch Ionen mit gleichem Radius führt zu keinen geometrischen Änderungen; wir erwähnen hierzu den Ersatz von Mg durch Ni — in beiden Fällen ist $r_{Mg^{2+}} = r_{Ni^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$. Der Ni-Antigorit unterscheidet sich vom Mg-Antigorit strukture geometrisch nicht, dies zeigt sich auch in den unter gleichen Bedingungen entstehenden gleichen Röllchendimensionen des Mg- und Ni-Chrysotils (Garnierit) — NOLL, KIRCHER, SYBERTZ [29]. Substituenten oktaedrischer Kationen, deren Ionenradius $r < (bzw. >) r_{Mg^{2+}}$ ist, führen zu einer Krümmungsverminderung (bzw. -Erhöhung) und im Hinblick auf die entstehenden Überperioden A_m zu einer Verschiebung von kleineren nach größeren m (bzw. von größeren nach kleineren m), z. B. Ersatz von Mg^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) durch Fe^{2+} ($0,83 \text{ \AA}$), Co^{2+} ($0,82 \text{ \AA}$), Mn^{2+} ($0,91 \text{ \AA}$), Cr^{2+} ($0,83 \text{ \AA}$) zur Krümmungserhöhung, d. h. zur Verschiebung nach kleineren m , oder Ersatz durch Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$), Co^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$), Mn^{3+} ($0,70 \text{ \AA}$), Cr^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) zur Krümmungsverminderung, d. h. zur Verschiebung nach größeren m . Sinngemäß, aber umgekehrt, sind die Schlüsse für tetraedrische Si^{4+} -Substituenten. Man sieht hieraus, wie die A_m -Auswahl von der Oxydationsstufe der kationischen Substituenten beeinflußt wird. Man erkennt dies ganz deutlich an der langwelligsten Überperiode, $48,4 \text{ \AA}$, der gelblichen Komponente des Antigorits von Mikonui (AM in Tab. 4 a). Gemäß der chemischen Analyse in

Mitteilung [20] ist die gelbliche Farbe auf Fe^{3+} zurückzuführen, wodurch (allerdings nicht ausschließlich) die Verschiebung nach der längeren Welle des Spektrums bewirkt wird.

Eine lokale Kationenoxydation im fertigen Kristall entspricht nach den letzten Ausführungen einer lokalen Krümmungsstörung; es muß daher angenommen werden, daß beim thermischen Abbau des Antigorits eine wachsende Krümmungs-Instabilität des Gitters den Weg der beginnenden Phasenumwandlung mit ebnet.

3. Schichtwellen mit statistischer Willkür

Wir wollen zuerst zeigen, wieso die sich wellenden Antigoritschichten zu einem kristallinen Übergitter führen und betrachten dazu Abb. 29 a, b. 29 a stellt schematisch eine Antigoritwelle mit je 8 Bausteinen ($\bar{n} = \bar{n}' = 8$) auf jeder Halbwelle dar, die beide aus einem bei Q gedachten Antigoritkeim herauswachsen und bei P und R ihre Schichtfolge $\text{O}_3\text{-Si}_2\text{-O}_2\text{OH-Mg}_3\text{-(OH)}_3$ umkehren. Diese Umkehr beginnt bei P und R mit dem gleichen Tangentenwinkel $\tau_P = \tau_R$, so daß sich von P aus nach links und von R aus nach rechts dieselbe Antigoritwelle $P \frown Q \smile R$ in kristallinem Sinne wiederholt. Noch einleuchtender erscheint dies durch das Entstehen von zweizähligen Achsen bei P, Q und R (vgl. hierzu Abb. 30 mit der Antigoritwelle $A = A_{16}$ und der Raumgruppe $C_{2h}^1 - P_m^2$). Etwas schwieriger ist der Beweis für „ungeradzahlige“ Überperioden A_m , $m = 2n + 1$, mit der Raumgruppe $C_s^1 - P_m$, die keine zweizählige Achse enthält (vgl. hierzu Abb. 31 mit $A = A_{15}$). Zur Kontrasterhöhung verwenden wir die „Kurzwellen“ $A = A_7$ von Abb. 29 b mit

Abb. 30: In die Ebene entrollte Antigoritwelle mit der Überperiode $A = A_{16}$ und der Raumgruppe P_m^2 . a) Projektion in die Tangentialebene, b) Seitenansicht (Blickrichtung $B = b$ -Achse).

In a) sind der Übersichtlichkeit halber nur die Si-Atome der Si_2O_5 -Schicht eingetragen; jedes Si-Atom repräsentiert also ein SiO_4 -Tetraeder (vgl. hierzu die analoge Abb. 2 für $A = A_{17}$). Am mittleren Wendepunkt Q bleibt die oktaedrische Mg-Umgebung dieselbe, dagegen an den äußeren Wendepunkten P, R entstehen andersartige Koordinationspolyeder mit 10 Koordinationsnachbarn für je 2 Mg-Atome oder — bei getrennter Betrachtung — mit 7 Nachbarn pro Mg-Atom, wobei die mittleren 4 der 10 Nachbarn beiden Mg-Atomen gemeinsam angehören. Das Zustandekommen dieser andersartigen Koordinationspolyeder erklärt sich daraus, daß längs der Überperiode $A = A_{16}$ keine gerade Zahl von Mg_3 -Gruppen, sondern eine ungerade — in diesem Fall 15 Mg_3 -Gruppen — liegt und daher zwischen R und R' jeweils ein Mg-Paar mit gleichen y-Komponenten (d. h. versetzt) gegenüberliegt, sonst würde für die Oktaederschicht nach der Länge $A = A_{16}$ noch keine Identität eintreten.

Abb. 31: In die Ebene entrollte Antigoritwelle mit der Überperiode $A = A_{15}$ und der Raumgruppe P_m . a) Projektion in die Tangentialebene, b) Seitenansicht (Blickrichtung $B = b$ -Achse).

Atombezeichnung wie in Abb. 30. Wie bei der $A = A_{17}$ -Struktur von Abb. 2 bleiben auch hier an den äußeren Wendepunkten P und R die Mg-Oktaeder erhalten, da hier eine gerade Zahl von Mg_3 -Gruppen, nämlich 14, längs $A = A_{15}$ gelegen ist.

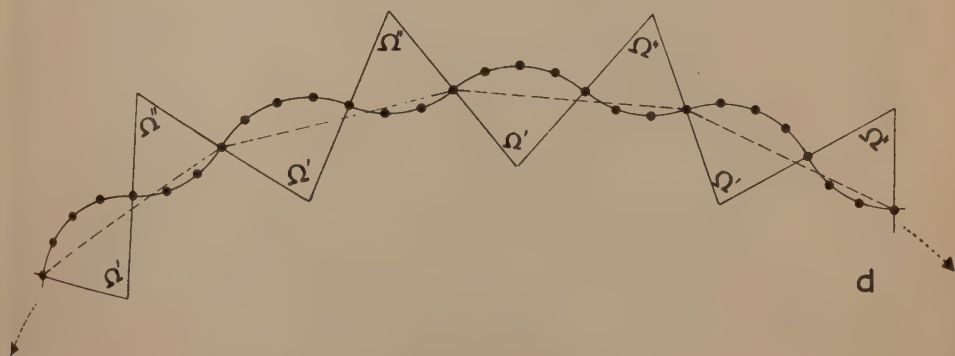
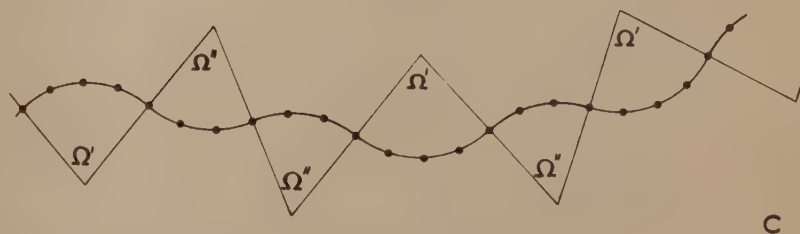
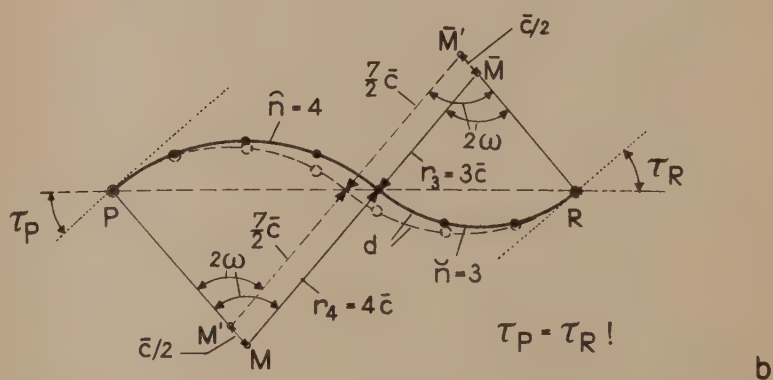
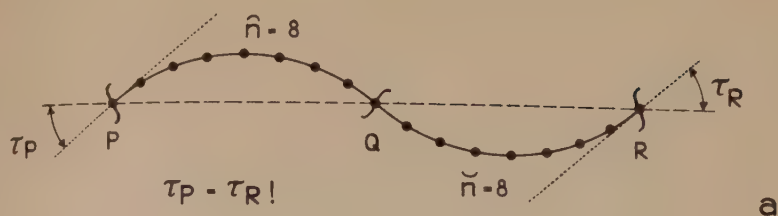
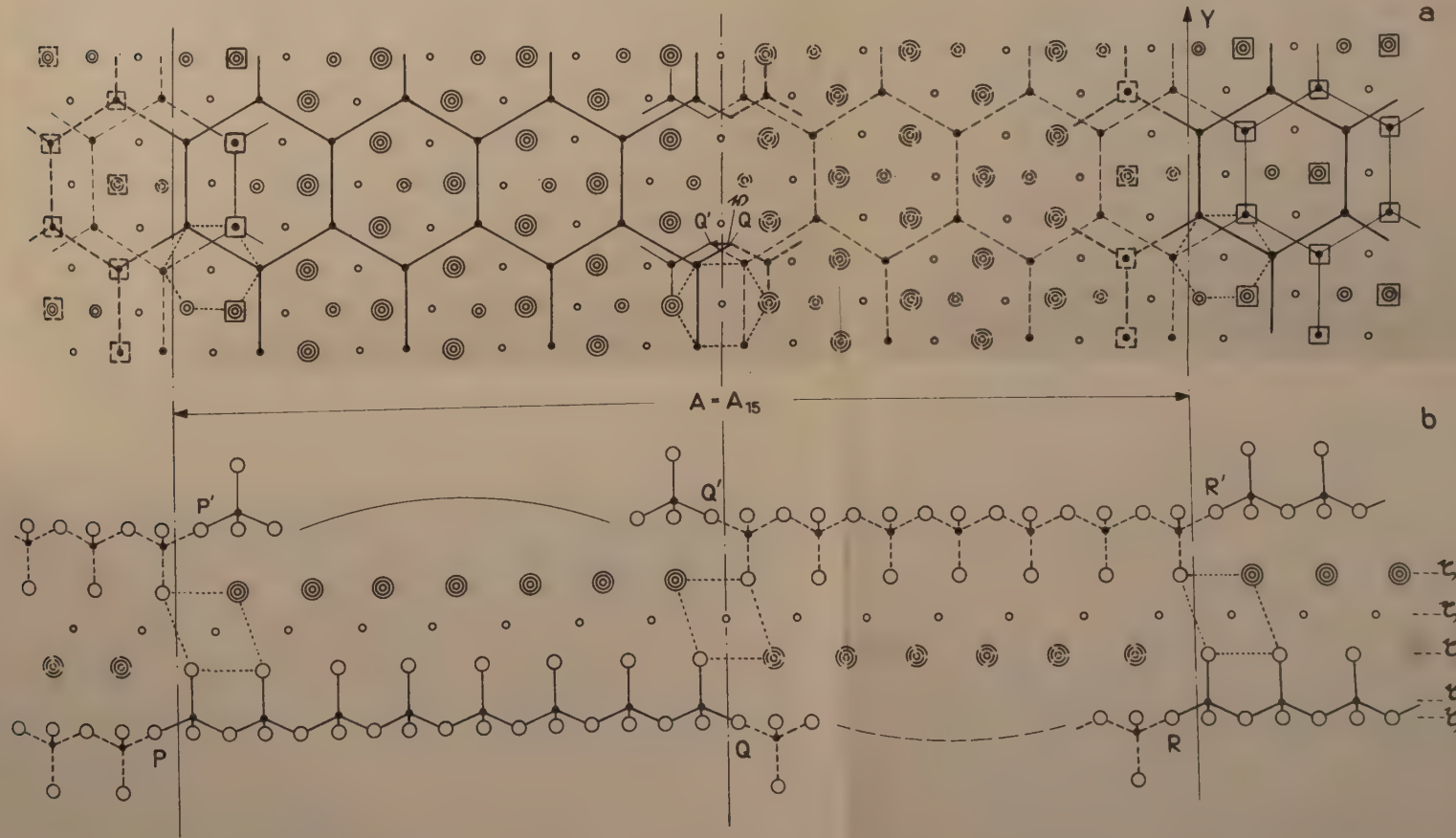
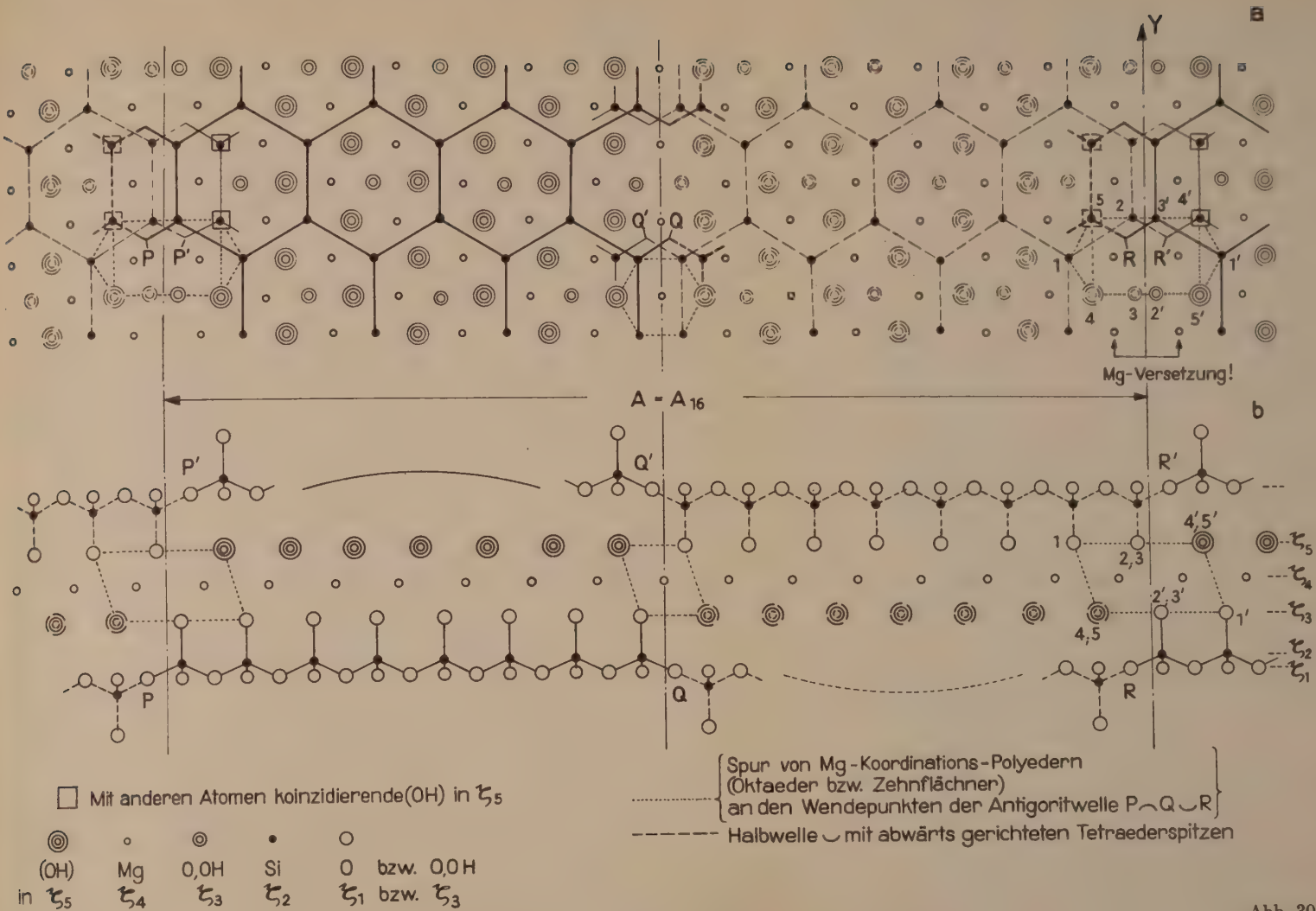


Abb. 29. Zur Abgrenzung definierter Wellenstrukturen von statistischen Schichtwellen (schematisch)

- a) Geradzahlige Antigoritwelle mit zweizähliger Achse,
- b) Ungeradzahlige „Kurzwelle“ ohne zweizählige Achse,
- c) Schichtwelle mit statistischen Ω' , Ω'' -Sprüngen bei konstantem Radius,
- d) Schichtwelle mit gesetzmäßig alternierendem Ω' , Ω'' -Wechsel (Ausschnitt aus einem „gewellten Röllchen“, Spezialfall von c).



$\hat{n} = 4$ und $\check{n} = 3$, deren ursprünglicher mittlerer Krümmungsradius im Hinblick auf Abb. 26 zwischen dem 3-ten und 4-ten Band, z. B. bei $\frac{1}{2}(r_3 + r_4) = \frac{1}{2}(3\bar{c} + 4c) = \frac{7}{2}c$ liegen würde. Für die linke Halbwelle \frown trete Koinzidenz (d. h. Schichtumkehr) nach 4 Schritten (4 Bausteinen) ein, was einem zu großen Radius, $r_4 = 4\bar{c}$, entspricht; infolgedessen wird die rechte Halbwelle \smile , beeinflußt von der linken, schon nach 3 Schritten (3 Bausteinen) Koinzidenzstellung erreichen. Beide Male wird der Winkel 2ω durchlaufen (dick ausgezogene Linie), so daß die Umkehr der Schichtfolge bei P und R wiederum mit demselben Tangentenwinkel, $\tau_P = \tau_R$, einsetzt. In Wirklichkeit wird die entstehende Antigoritwelle nicht die Gestalt der ausgezogenen Linie von Abb. 29 b haben, bei der die linke und rechte Halbwelle zwei verschiedene mittlere Krümmungsradien, $4\bar{c}$ und $3c$, besitzen, sondern es wird während des Wachstums bis zum Eintritt der Koinzidenz bei P und R ein Krümmungsausgleich stattfinden, der den Halbwellen eine Gestalt verleiht, die der gestrichelten Linie von Abb. 29 b entspricht. Diese hat dieselben Tangentenwinkel bei P und R, $\tau_P = \tau_R$; daher ist $P \frown Q \smile R$ wiederum kristalline (Über-)Periode.

Für beide Beweise gelten natürlich die in Abschn. 1 abgesteckten Schwankungsgrenzen, die durch den mit endlicher Intervallbreite erfolgenden Austausch α von Gl. (1) gegeben sind (Reichweite der Austauschkräfte \bar{q} , Gl. (3 bis 5)), mit anderen Worten, sie gelten nur für „genügend kurzwellige“ Antigorite, d. h. für solche A_m , wo $m = 2n+1$ bzw. $2n$ nicht zu groß ist (nicht zu große Krümmungsradien $r_n = nc$). Im anderen Fall gehen die durch Gl. (2) gegebenen Grenzen verloren, und die einzelnen Halbwellen „wissen“ nicht mehr, ob sie nach n oder nach $n+1$ Schritten, d. h. nach Anbau von n oder $n+1$ Bausteinen ihre Schichtfolge umkehren „sollen“. Dies veranschaulicht Abb. 29 c für (ebenfalls zur Kontrasterhöhung) kleine $n:n = 3$, $n+1 = 4$ bei konstantem mittleren Krümmungsradius. Hier sind die Öffnungswinkel

$$(19a) \quad \Omega = 2\omega$$

statistisch wechselnd gleich Ω' und Ω'' mit $\Omega'/\Omega'' = 4/3$. Ω ist also nicht mehr definiert und wechselt sprunghaft

$$(19b) \quad \Omega = \Omega' \text{ oder } \Omega'', \quad \Omega'' < \Omega',$$

$$(19c) \quad \Delta \Omega = \Omega' - \Omega''.$$

Die relativen Ω -Sprünge $\Delta \Omega/\Omega$ liegen daher im Intervall

$$(19d) \quad \Delta \Omega/\Omega' < \Delta \Omega/\Omega < \Delta \Omega/\Omega''.$$

Für $n = 3$ ist speziell $\frac{1}{4} < \Delta \Omega/\Omega < \frac{1}{3}$ oder allgemein

$$(19e) \quad \frac{1}{n+1} < \frac{\Delta \Omega}{\Omega} < \frac{1}{n}.$$

Nach Kap. I ist $2\omega = \Omega = 20,3^\circ$, also für einen langwelligen Antigorit (z. B. von Mikonui: $m = 2n+1 = 17$, d. h. $n = 8$)

$$(19f) \quad \frac{1}{9} < \Delta \Omega/20,3 < \frac{1}{8}, \text{ d. h. } 2,26^\circ < \Delta \Omega < 2,54^\circ.$$

Um den Zusammenhang zwischen den $\Omega = 2\omega$ -Schwankungen und der Reichweite \bar{q} der Austauschkräfte herzustellen, gehen wir von Gl. (6) aus. (6b) und (6d) liefern

$$(20a) \quad 2\omega = s_n/r_n$$

und, da die Bogenlänge s_n einer Halbwelle mit n Bausteinen von geringen 2ω -Schwankungen nicht beeinflußt wird,

$$(20b) \quad \delta(2\omega) = -\frac{s_n}{r_n^2} \delta r_n = -2\omega \frac{\delta r_n}{r_n}.$$

Aus (7b) folgt für die maximalen Radienschwankungen

$$(20c) \quad \delta r_n = n \bar{\varepsilon} \bar{c},$$

so daß sich (20b) unter Hinzunahme von (5b) und (8a) mit $r_n = nc$ zu

$$(20d) \quad -\delta(2\omega)/2\omega = \bar{\varepsilon} = \bar{q}/d = 1/_{2n^{*+1}}^{36}$$

verwandelt. Den Radienbändern (7) entspricht jetzt das nicht von n , sondern nur von $\bar{\varepsilon}$ abhängige Öffnungswinkel-Intervall

$$(20e) \quad 2\omega(1-\bar{\varepsilon}) < 2\omega < 2\omega(1+\bar{\varepsilon})$$

mit der Intervallbreite

$$(20f) \quad \Delta \Omega^* = 2\omega \cdot 2\bar{\varepsilon} = 20,3^\circ \cdot 2\bar{\varepsilon}.$$

Sollen definierte Halbwellen mit n Bausteinen entstehen, so darf $\Delta \Omega$ von (19c) nicht unter $\Delta \Omega^*$ von (20f) herabsinken; daher muß

$$(21a) \quad \Delta \Omega > \Delta \Omega^*$$

gelten. Aus dem numerischen Wert (19f) für den Antigorit von Mikonui folgt dann mit (20f)

$$2,26^\circ > 20,3^\circ \cdot 2\bar{\varepsilon}$$

oder

$$(21b) \quad \bar{\varepsilon} < 0,056 \text{ und } \bar{q} < 0,14 \text{ \AA}$$

(in erwartungsgemäßer Übereinstimmung mit (5)). n^* , das sich aus (20d) und (21b) zu $n^* = 8,5 = \frac{1}{2}(8+9)$ ergibt, wäre die obere Grenze für n , wenn der Antigorit von Mikonui mit 8 und 9 Bausteinen pro Halbwelle der langwelligste Antigorit (der Überstrukturklasse $\nu = 1$ von Tab. 7) wäre. Nach Tab. 4 liegt z. Z. die längste Antigoritwelle bei $m = 20$, dies entspricht $n = 10$. Die Reichweite \bar{q} der Austauschkräfte ist daher nur unwesentlich kleiner als der Wert von (21b). Übersteigt n die Grenze n^* (das ist gleichbedeutend mit einer Umkehr von (21a)), so entstehen Strukturen wie in Abb. 29c, die um so mehr „verwackeln“, je höher n über n^* liegt: Die Halbwellen können sich dann auch um mehr als einen Baustein unterscheiden. Einen Spezialfall von Abb. 29c zeigt 29d, wo kein statistischer Ω' -, Ω'' -Wechsel erfolgt. Ω' und Ω'' alternieren gesetzmäßig. Denkt man sich das gewellte Bogenstück in den Pfeilrichtungen erweitert, so gelangt man zu einem überdimensionalen „gewellten Röllchen“, einer materiellen DE BROGLIE-Welle!

³⁶⁾ Zur Vermeidung von Verwechslungen mit dem wandernden n in Gl. (20c) verwenden wir hier für das durch \bar{q} bzw. $\bar{\varepsilon}$ definierte n das Zeichen n^* : $n^* = n^*(\bar{\varepsilon})$, ebenso statt $\Delta \Omega$ das Zeichen $\Delta \Omega^* = \Delta \Omega^*(\bar{\varepsilon})$!

Tab. 7. Höhere Überperioden (in Å)

$A_{\text{exp}}^*)$	Erster Art: $A_{\nu \cdot m}^{**}) \bullet)$			Zweiter Art: (Doppelwelle) $A_m' + A_m''^{***})$
	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$	
88,6		87,9 (35)	88,0 (36)	
90,6	89,2 (35)	90,4 (36)	90,5 (37)	$89,2 = A_{17} + A_{18}$
92,6	91,8 (36)	92,9 (37)	92,9 (38)	$91,8 = A_{18} + A_{18}$
—	94,3 (37)	95,4 (38)	95,4 (39)	$94,3 = A_{18} + A_{19}$
—	96,9 (38)	97,9 (39)	97,8 (40)	$96,8 = A_{19} + A_{19}$
—	99,5 (39)	100,4 (40)	100,3 (41)	$99,4 = A_{19} + A_{20}$
—	102,0 (40)	102,9 (41)	102,7 (42)	$102,0 = A_{20} + A_{20}$
—	104,5 (41)	105,4 (42)	105,2 (43)	$104,5 = A_{20} + A_{21}$
108	107,2 (42)	108,0 (43)	107,6 (44)	$107,0 = A_{21} + A_{21}$
110	109,7 (43)	110,5 (44)	110,0 (45)	$109,6 = A_{21} + A_{22}$

*) nach ZUSSMAN, BRINDLEY und COMER [39]

**) berechnet nach Gl. (23c) } mit $\left\{ \begin{array}{l} \omega = 10,16^\circ \text{ (nach Tab. 1)} \\ d = 2,56_5 \text{ Å (nach Gl. II (9d), s. auch Tab. 6)} \end{array} \right.$

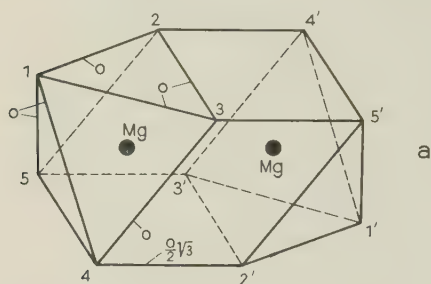
***) berechnet nach Gl. (24a) }

•) Die in runden Klammern beigegebenen Zahlen bedeuten die Anzahl von Tetraedern längs der Überperiode

4. Strukturelle Unterschiede innerhalb der diskreten Überperiodenfolge

Die ursprüngliche Auffassung, daß der bis 1956 experimentell allein bekannte Antigorit mit der Überperiode $A = A_{17} = 43,3 \text{ Å}$ der Repräsentant einer ganzen diskreten A_m -Folge sein sollte und deren experimentelle Bestätigung im II. Kap. (sogar den A_m -Beträgen nach) erfolgte, gründete sich auf ausführliche strukturgeometrische Überlegungen. Wir müssen hierzu noch nachtragen, daß in anderen Antigoriten mit Überperioden $A_m \neq A_{17}$ ebenso harmonische Strukturverhältnisse vorliegen wie beim A_{17} -Antigorit. Dies kann ohne große Kommentare mit den Abb. 30 und 31 geschehen, in denen die dem A_{17} -Antigorit benachbarten Antigoritwellen A_{16} und A_{15} dargestellt sind. Der einzige Unterschied zwischen beiden besteht — abgesehen von den unterschiedlichen Raumgruppen — nur in der Andersartigkeit der Koordinationspolyeder der Mg-Atome an den äußeren Wendepunkten P und R, der für die ganze A_m -Folge charakteristisch ist. Ist $m = 2n + 1$, so liegen bei P und R Mg-Oktaeder, für $m = 2n$ tritt dagegen ein neuartiges Koordinationspolyeder bei P und R auf. Es ist ein Zehnfächner mit zehn Eckatomen, wie er von Abb. 32 isoliert dargestellt wird. Man sieht dort, daß die O- bzw. OH-Atome 2, 3, 2', 3' von beiden Mg-Atomen gleich weit entfernt liegen und daher gleichberechtigte Koordinationspartner beider Mg-Atome sind. Beschreiben läßt sich dieses Polyeder als verschobenes (umgelegtes) tetragonales Prisma mit der Grundkante o und der

Höhe $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}$, auf dessen Endflächen halbe Oktaeder aufgesetzt sind. Die Umlegung des Prismas ist so groß, daß die Oktaederfläche 1, 2, 3 mit der



Prismenfläche 2, 3, 5', 4' in eine Ebene fällt; Entsprechendes gilt für die Oktaederfläche 1', 2', 3' und die Prismenfläche 2', 3', 5, 4. Legte man die Endflächen 2, 3, 4, 5 und 4', 5', 2', 3' aufeinander, so entstünde daraus wieder ein Oktaeder: 1, 2, 3, 4, 5, 1'.

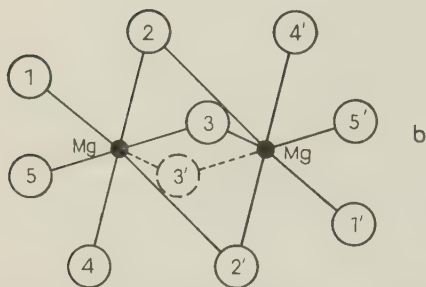


Abb. 32: Andersartiges Mg-Koordinationspolyeder — ein Zehnflächner mit zehn Eckatomen. a) Äußere Form, b) Atombesetzung und Bindungsverhältnisse.

An den mittleren Wendepunkten Q bleibt (auf jeden Fall bei den „nicht-triklinen“ Antigoriten³⁷⁾) die oktaedrische Mg-Koordination in der gesamten A_m -Folge erhalten — äußerlich gekennzeichnet durch Tetraeder-Vierer- und Achterringer statt Sechseringen in der Si_2O_5 -Schicht bei Q. Mit Hilfe der abgekürzten bzw. formalen Schreibweise von Abb. 33 können wir die Antigoritwellen leicht miteinander vergleichen, wie es in Abb. 34 für A_{17} bis A_{14} geschieht; die Ringverwandlung mit abnehmender Überperiode ist dort klar ersichtlich. Unter noch weitergehender Abstraktion lassen sich die Antigoritwellen ohne Rücksicht auf die Länge ihrer beiden

Halbwellen $P \sim Q$ und $Q \sim R$ durch folgende Symbolik kennzeichnen ($m = \hat{n} + \check{n}$):

$$(22a) \quad \hat{n} = \check{n} = 2 \nu: \quad \left(\begin{smallmatrix} 4 \\ 8 \end{smallmatrix} \right) \sim \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 4 \end{smallmatrix} \right) \sim \left(\begin{smallmatrix} 4 \\ 8 \end{smallmatrix} \right),$$

$$(22b) \quad \hat{n} = \check{n} = 2 \nu + 1: \quad \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 4 \end{smallmatrix} \right) \sim \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 4 \end{smallmatrix} \right) \sim \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 4 \end{smallmatrix} \right).$$

³⁷⁾ Bei Verdopplung der triklinen Elementarzelle in Richtung des Schichtabstandes entsteht bei den Strukturen wie in Abb. 2c eine monokline Elementarzelle mit zwei Antigoritschichten — im Gegensatz zum „Ortho-Antigorit“ von Abb. 6 in [20], der ebenfalls aus zwei Antigoritschichten besteht, jedoch einen monoklinen Winkel von 90° hat und außerdem eine Schichtfolge ... ABABAB ... aufweist. Die Antigorite gemäß Abb. 2c haben dagegen (entsprechend der Terminologie früherer Mitteilungen [20] [22] [24]) eine Schichtfolge ... BBBBBB ..., dies gilt zugleich für alle Strukturen, die am mittleren Wendepunkt Q der Antigoritwelle von Abb. 1 keine vier- und achtgliedrigen Tetraeder-Ringe in der Si_2O_5 -Schicht, sondern dort sechsgliedrige (pseudohexagonale) Tetraeder-Ringe besitzen, auch für die „kurzwelligen“ Strukturen.

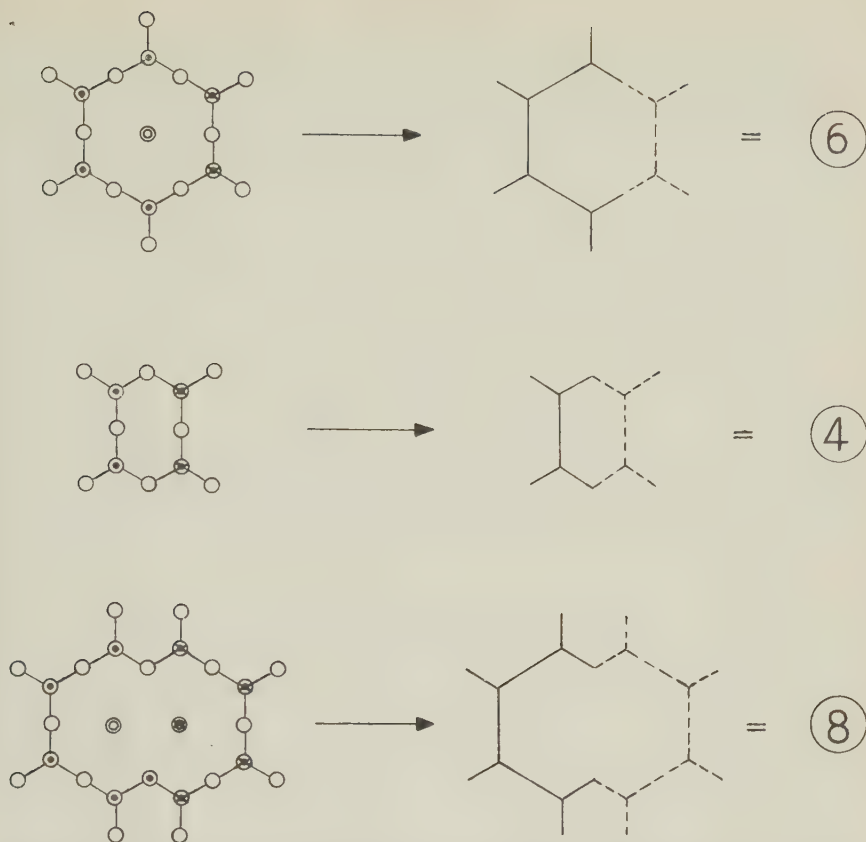


Abb. 33: Verkürzte und formale Darstellung der Antigoritbausteine. An den gemeinsamen Ecken der Hexagone mit anderen Hexagonen bzw. Vier- und Achtecken sitzen die Si-Atome der SiO_4 -Tetraeder in der Si_2O_5 -Schicht.

Man erkennt die (bei $m = 4\nu + 2$ nicht auftretende) alternierende Ring-symbolik für $m = 4\nu$. Bei „ungeradzahligen“ Überperioden $A_m, m = 2n + 1$, lauten die entsprechenden Symbole

$$(22c) \quad \hat{n} = n + 1, \check{n} = n: \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix} \quad \hat{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{8} \\ \textcircled{4} \end{pmatrix} \quad \check{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix},$$

$$(22d) \quad \hat{n} = n, \check{n} = n + 1: \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix} \quad \hat{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{4} \\ \textcircled{8} \end{pmatrix} \quad \check{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix}.$$

Bei Anwendung dieser Symbole ist es notwendig, die Elementarzelle in y-Richtung festzuhalten, da ja eine Translation derselben um $\Delta y = B/2$ die Symbole ineinander überführt. Dieselbe Symbolik lautet für die Struktur von Abb. 2c (mit 17 oder allgemein mit $m = 2n + 1$ Tetraedern)

$$(22e) \quad \hat{n} = n + 1, \check{n} = n: \quad \begin{pmatrix} \textcircled{8} \\ \textcircled{4} \end{pmatrix} \quad \hat{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix} \quad \check{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{8} \\ \textcircled{4} \end{pmatrix},$$

$$(22f) \quad \hat{n} = n, \check{n} = n + 1: \quad \begin{pmatrix} \textcircled{4} \\ \textcircled{8} \end{pmatrix} \quad \hat{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{6} \\ \textcircled{6} \end{pmatrix} \quad \check{n} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{4} \\ \textcircled{8} \end{pmatrix}.$$

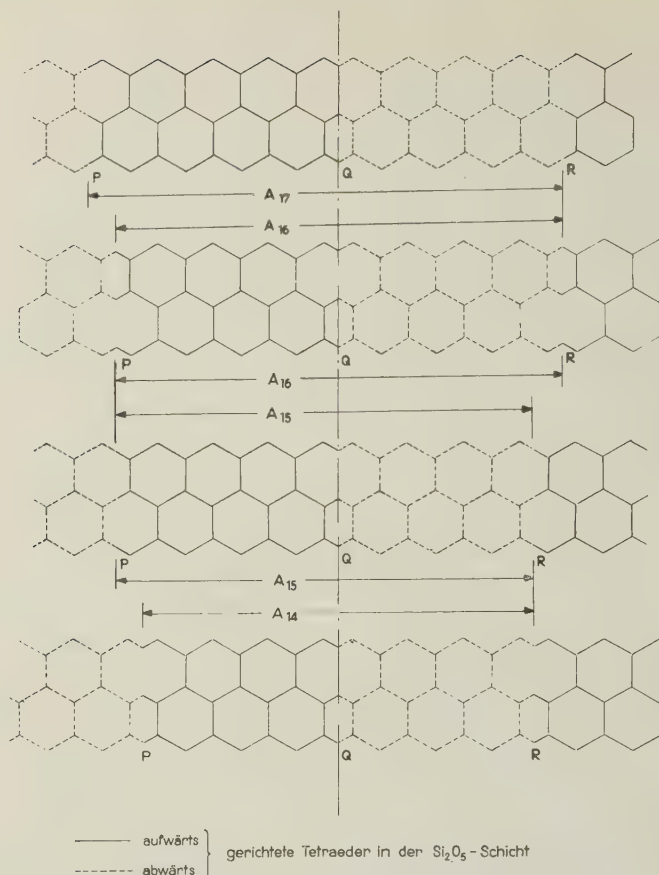


Abb. 34: Verkürzte Darstellung der Antigorite mit den Überperioden $A_{17} \dots A_{14}$

Der wesentliche Unterschied zwischen den Strukturen von Abb. 2a und 2c, d. h. zwischen den monoklinen Antigoriten mit einfacher Schichtperiode $C = 7,27 \text{ \AA}$ und denen mit doppelter Schichtperiode $C' = 2C = 14,54 \text{ \AA}$ besteht darin, daß beim letzteren in C-Richtung Tetraeder-Vierer-Ringe und Achter-Ringe übereinander liegen — ihre Schwerpunkte haben die gleiche y-Komponente, was bei ersteren (auch unter Einbeziehung der Schichtfehlordnung) nicht vorkommen kann. Auch hierin äußert sich die früher besonders herausgestellte Ungleichwertigkeit der Wendepunkte P bzw. R und Q der Antigoritwelle. Hinzu kommt im vorliegenden Fall, daß am mittleren Wendepunkt Q bei beiden Strukturen unterschiedliche Ringarten vorliegen. Die Antigoritwelle von Abb. 1, der die entrollte Struktur von Abb. 2a entspricht, wäre mit einfacher Schichtperiode C strukturell nicht existenzfähig, wenn an ihrem mittleren Wendepunkt Tetraeder-Sechseringe liegen würden.

Die Ringsymbolik der Gl. (22) spiegelt anschaulich die Zusammenhänge in der Si_2O_5 -Schicht wieder, eine entsprechende Symbolik ließe sich für die

Oktaederschicht angeben; diese ist jedoch zwangsläufig durch die erstere gegeben, so daß wir auf sie verzichten können. In ihr würden ebenfalls die unterschiedlichen inneren und äußeren Wendepunkte der Antigoritwelle zum Ausdruck kommen. In diesem Zusammenhang sei vor allem auf das an den äußeren Wendepunkten P, R versetzte Mg-Netz bei geradzahligem Überperioden hingewiesen (Abb. 30), das sich bei ungeradzahligem Überperioden (Abb. 31) unversetzt über die Wendepunkte fortsetzt. Diese Versetzung, die keine Versetzung im üblichen Sinne ist, ist direkt verknüpft mit der Bildung des oben genannten Doppel-Mg-Koordinationspolyeders von Abb. 32, durch das die Wendepunktgebiete (P, R) der ungeradzahligem Antigoritwellen strukturstabil werden.

5. Höhere Überstrukturklassen

Unter den höheren Überstrukturklassen müssen wir zwei Arten unterscheiden, die erste hiervon ergibt sich direkt durch konsequente Fortführung der im I. Abschn. (dieses Kap.) geschaffenen Grundlagen; die zweite ist uns schon im II. Kap., Gl. (2), in Form der Doppel-Überperiode begegnet.

a) Erste Art der höheren Überstrukturklassen

Voraussetzung für die Bildung dieser Art von höheren Überstrukturen, deren Überperioden wir $A_{n,m}$ nennen, ist Koinzidenzverhinderung an einem der Wendepunkte (z. B. bei P von Abb. 25a, b). Dies läßt sich am einfachsten wieder mit den Stufenversetzungen wie in Abb. 25c, d veranschaulichen. Abb. 35 zeigt hierfür einige charakteristische Fälle, speziell für Antigoritwellen mit 4 bzw. 5 Tetraedern pro Halbwelle. Der Fall 35b kann dann eintreten, wenn eine der beiden Halbwellen von Abb. 25a, b (dort in Pfeilrichtung nach links) bereits weit über den Wendepunkt P „hinausgeschossen“ ist, ehe die andere von Q aus wachsende Halbwelle bis dahin vorgedrungen ist. Wird die längere Halbwelle aus thermodynamischen Gründen nicht mehr abgebaut, so findet bei P keine Schichtumkehr der Netzfolge $O_3-Si_2-O_2OH-Mg_3-(OH)_3$ statt (Koinzidenzverhinderung), und die kürzere Halbwelle wächst dann auf der längeren weiter. Es ist dann frühestens nach Durchlaufen des Winkels $2 \cdot 2\omega$ von Abb. 25a erneute Koinzidenz möglich (Koinzidenzverzögerung), wo sich beide Halbwellen von Abb. 25a, die eine mit 12, die andere mit 14 Bausteinen (= Tetraedern mit der Kantenlänge d), abermals miteinander „in step“ befinden³⁸⁾. Dabei wird das Intervall $14d - 12d = 2d$ in 12 Schritten durchlaufen: Die Stufenversetzungen zwischen beiden Halbwellen betragen dann $\mu \cdot 2d/12$ ($\mu = 1, 2, \dots, 12$), wobei aus den geschilderten Gründen bei $\mu = 6$, d. h. bei $6 \cdot 2d/12 = d$ (wo normalerweise exakte Koinzidenz möglich wäre) keine Koinzidenz eintreten kann. Abb. 36 erläutert das Zustandekommen der höheren Überperioden erster Art.

³⁸⁾ Von einer Beeinflussung oder Änderung der Krümmungsradien durch die Wechselwirkung zweier übereinander liegenden Halbwellen und die Konsequenzen für die Zahl der Bausteine auf diesen haben wir hier der Einfachheit halber Abstand genommen — davon handelte u. a. die frühere Mitteilung [25].

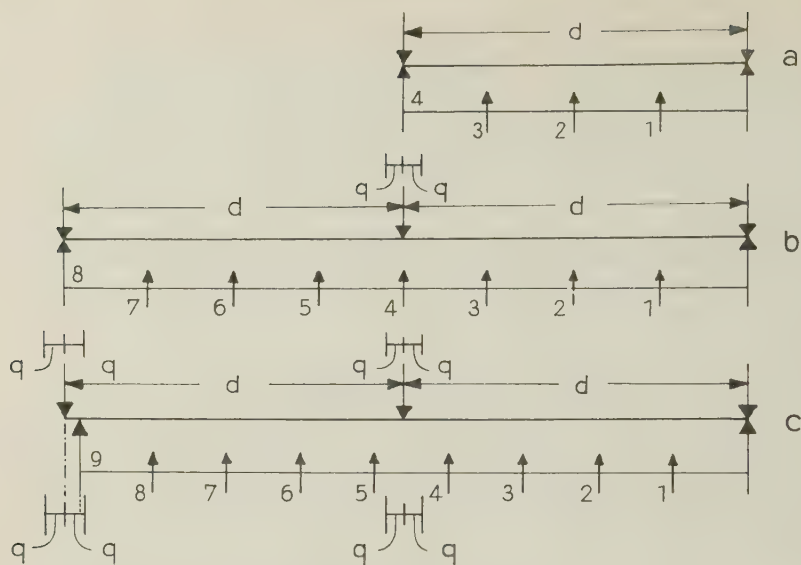


Abb. 35: Zur Koinzidenz-Verhinderung und -Verzögerung

a) Scharfe Koinzidenz nach 4 Schritten $d/4$, $2d/4$, $3d/4$, $4d/4 = d$;

b) Koinzidenzverhinderung nach 4 Schritten und verzögerte Koinzidenz nach 8 Schritten, z. B. wenn die eine von zwei übereinanderliegenden Halbwellen gegenüber der anderen weit über den sonst bei P von Abb. 25 liegenden Wendepunkt hinausgeschossen ist und dann nicht mehr abgebaut wird.

c) Koinzidenzverhinderung nach 5 Schritten und verzögerte (unscharfe) Koinzidenz nach 9 Schritten.

$$(23a) \quad A_{\nu \cdot m} = \left(\frac{A}{2}\right)_{\nu \cdot \hat{n}} + \left(\frac{A}{2}\right)_{\nu \cdot \check{n}} \text{ mit } m = \hat{n} + \check{n} \text{ und } \nu = 1, 2, \dots$$

Wegen $\left(\frac{A}{2}\right)_{\nu \cdot n} = 2 \cdot \sin \nu \omega \cdot r_n$ und $r_n = n \cdot \bar{c}$ wird

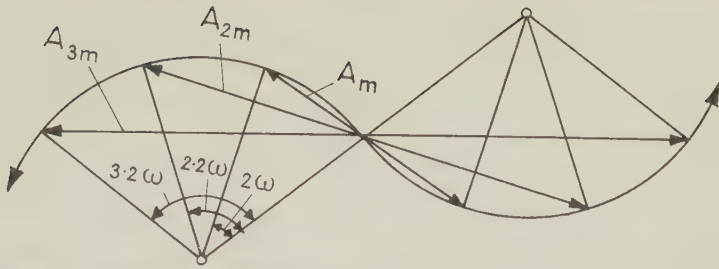
$$(23b) \quad \left(\frac{A}{2}\right)_{\nu \cdot \hat{n}} = (2\bar{c} \cdot \sin \nu \omega) \cdot \check{n}$$

und nach dem gleichen Vorgang wie bei Gl. (9b)

$$(23c) \quad A_{\nu \cdot m} = \left(\frac{\sin \nu \omega}{\nu \omega} \cdot \nu \cdot m \cdot d\right).$$

In Tab. 7 sind die einzelnen Überstrukturklassen erster Art (ausschnittsweise) zusammengestellt³⁹⁾. Wesentlich ist, daß bei ihnen der Öffnungswinkel der Halbwellen gemäß Abb. 36 nicht 2ω , sondern das Doppelte oder Dreifache hiervon ist.

³⁹⁾ ν wird (auf jeden Fall beim Antigorit mit großen Krümmungsradien) eine kleine ganze Zahl sein ($\nu = 1, 2, 3$), da für $\nu = 2$ schon Überperioden von 90-100 Å und für $\nu = 3$ solche von 130-140 Å entstünden. Eine überperiodische Fernordnung noch größerer Dimensionen ist wenig wahrscheinlich, sondern führt eher zu überperiodenfreien oder statistisch überperiodischen Wellenstrukturen.

Abb. 36: Zur Bildung der Überperioden $A_{m+m'}$ der höheren Überstrukturklassen

b) Zweite Art der höheren Überstrukturklassen

Bei dieser Art von höheren Überstrukturen bleibt der Öffnungswinkel 2ω bestehen. Sie entstehen (ihrer Länge nach) durch Addition zweier verschieden langer Antigoritwellen $A_{m'}$ und $A_{m''}$, für die sich mit (9b)

$$(24a) \quad A_{m'+m''} = A_{m'} + A_{m''} = \left(\frac{\sin \omega}{\omega} \cdot d \right) \cdot (m' + m'')$$

ergibt. Hierzu gehören die im II. Kap. durch Gl. (2) beschriebenen Doppel-Überperioden

$$(24b) \quad \widetilde{A} = A_{m-1} + A_{m+1} \text{ bzw. } (24c) \quad \widetilde{A} = A_{m-\frac{1}{2}} + A_{m+\frac{1}{2}},$$

von denen die erstere aus zwei Überperioden gebildet wird, die sich — wie man aus der Differenz der Indizes $(m+1) - (m-1) = 2$ erkennt — um zwei Bausteinlängen unterscheiden, während sich die letztere aus zwei Überperioden aufbaut, die für sich allein nicht existenzfähig sind (halbzahlige Indizes, das hieße halbe Tetraeder). Trotzdem ist diese letztere Art wahrscheinlicher als die Doppelwelle (24b); gerade durch die Halbzahligkeit der Indizes wird nämlich zum Ausdruck gebracht, daß beide Überperioden $A_{m-1/2}$ und $A_{m+1/2}$ im Innern der Doppelwelle ein gemeinsames Tetraeder haben müssen und daß gerade dadurch die neue Struktureinheit in Gestalt der Doppelwelle zustande kommt. Mit dem gemeinsamen Tetraeder, das entweder zu der einen oder zu der anderen Welle \sim innerhalb der Doppelwelle \sim gehören kann, verhält es sich genauso wie bei homöopolaren Bindungselektronen, so daß man dasselbe in Analogie hierzu als homöopolaren Baustein bezeichnen kann. Daß die Doppelwelle nicht in der „Gestalt“ von (24b) vorliegen, d. h. durch einfache Addition von A_{m-1} und A_{m+1} entstehen kann, geht auch daraus hervor, daß diese beiden Überperioden — wie in Kap. I und II gezeigt wurde — unterschiedliche mittlere Krümmungsradien besitzen, die beim Zusammentritt zur Doppelwelle verlorengeht — es wird dabei in gegenseitiger Wechselwirkung ein Krümmungsausgleich unter Erhaltung der mittleren Krümmung $k = \frac{1}{2} \cdot (k_{m-1} + k_{m+1})$ stattfinden. Daß nicht irgend zwei Überperioden aus der Überperiodenfolge eine Doppelwelle bilden können, versteht sich von selbst, es werden immer benachbarte sein. Wir charakterisieren dies durch die „Auswahlregel“

$$(25) \quad m'' - m' = 0, \pm 1,$$

womit zugleich die Doppelwelle (24b) zu Fall gebracht wird. Der Grund für diese Auswahlregel erklärt sich (neben dem soeben genannten) aus derselben Situation wie bei der struktureometrischen Analyse der einfachen Antigoritwelle in den Mitteilungen [20] [22], wo wir uns ebenfalls von dem Gedanken leiten ließen, daß die beiden Halbwellen der Doppel-Halbwelle des exakten Antigorits sich um nicht mehr als einen Baustein unterscheiden. Bei Vereinigung zweier Antigoritwellen zur Über-Einheit der Doppelwelle sind die strukturellen Konstellationen mutatis mutandis dieselben. Mit Rücksicht auf (25) ergeben sich nun z. B. für $m' = 17$ aus (24a) die Doppel-Überperioden

$$\widetilde{A}_{m'+m''} = 43,3 + \begin{cases} 40,8 \\ 43,3 \\ 45,9 \end{cases} = \begin{cases} 84,1 \\ 86,6 \text{ Å mit } m'' - m' = \\ 89,2 \end{cases} \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1. \end{cases}$$

Hierin scheint die mittlere Doppelwelle auf den ersten Blick überzählig zu sein, was jedoch nicht zutrifft. Bezeichnen wir nämlich die aufwärts gerichteten Tetraeder einer Halbwelle \frown mit \widehat{T} , die abwärts gerichteten einer Halbwelle \smile mit \check{T} , so läßt sich die Doppel-Halbwelle A_{17} aus $9 + 8$ Tetraedern durch das Symbol $\widehat{T}^9 \check{T}^8$ charakterisieren. Es gibt dann zwei Fälle

$$(26a) \quad \dots A_{17} \dots = \dots \widehat{T}^9 \check{T}^8 \dots \text{ oder } \dots \check{T}^8 \widehat{T}^9 \dots,$$

die bei alternierendem Zusammentritt zur Doppel-Überperiode

$$(26b) \quad \dots A_{17} + A_{17} \dots = \dots 2 \cdot A_{17} \dots = \dots \widehat{T}^9 \check{T}^8 \widehat{T}^8 \check{T}^9 \dots$$

oder auch zu statistischen Gebilden hiervon führen (Kap. IV). Entsprechend ergibt sich für die beiden anderen durch (25) eingeräumten Möglichkeiten

$$\begin{aligned} \dots A_{17} + A_{16} \dots &= \begin{Bmatrix} \dots \widehat{T}^9 \check{T}^8 \widehat{T}^8 \check{T}^8 \dots \\ \dots \widehat{T}^8 \check{T}^9 \widehat{T}^8 \check{T}^8 \dots \end{Bmatrix}, \\ \dots A_{17} + A_{18} \dots &= \begin{Bmatrix} \dots \widehat{T}^9 \check{T}^8 \widehat{T}^9 \check{T}^9 \dots \\ \dots \widehat{T}^8 \check{T}^9 \widehat{T}^9 \check{T}^9 \dots \end{Bmatrix}. \end{aligned}$$

Für geradzahlige Überperioden, z. B. A_{16} , gibt es an Stelle der beiden Fälle von (26a) nur den einen Fall

$$\dots A_{16} \dots = \dots \widehat{T}^8 \check{T}^8 \dots,$$

da die Auswahlregel (25), wie bemerkt, auch für die beiden Halbwellen einer Antigoritwelle gilt und infolgedessen die Möglichkeiten $\widehat{T}^9 \check{T}^7$ bzw. $\widehat{T}^7 \check{T}^9$ (auf jeden Fall bei ungestörten Antigoriten) nicht auftreten. Wir gelangen hier bereits in das Gebiet der mit statistischer Willkür gewellten Serpentine.

Wie wir sahen, setzen die Struktureinheiten der höheren Überstrukturklassen eine innige Wechselwirkung der sie aufbauenden Wellen und Halbwellen voraus. Die kristalline Fernordnung dieser „Riesenmoleküle“ wird also durch eine ausgeprägte Nahordnung der Halbwellen-Elemente bedingt und wäre ohne deren richtende Wirkung nicht denkbar. Gehen wir noch einen Schritt weiter, so gelangen wir zu der „Dreifach-Überperiode“,

die unter Wahrung der Auswahlregel (25) durch „Addition“ von drei Antigoritwellen zustande kommt, von denen zwei gleich sind. Es genügt hier, einen Spezialfall zu betrachten:

$$\dots A_{16} + A_{17} + A_{17} \dots = \left\{ \begin{array}{l} \dots \hat{T}^8 \check{T}^8 \hat{T}^9 \check{T}^9 \hat{T}^8 \check{T}^8 \dots \\ \dots \hat{T}^8 \check{T}^8 \hat{T}^9 \check{T}^8 \hat{T}^8 \check{T}^9 \dots \end{array} \right\}$$

$= 40,8 + 43,3 + 43,3 = 127,4 \text{ \AA}$. Der statistische Charakter fällt hier immer mehr ins Auge, wie man an der Möglichkeit, die Exponenten zu permutieren, deutlich erkennt. Bei diesen Permutationen ist aber immer Rücksicht auf die Ringfolge in der Si_2O_5 -Schicht und die Koordinationspolyeder in der Oktaederschicht zu nehmen, dies kann jedoch mit Hilfe der durch (22) eingeführten Ringsymbolik geschehen. Da die Bindung zwischen zwei übereinanderliegenden Antigoritwellen durch Mg-Brückenatome an den Wendepunkten bewirkt wird und andererseits der Zusammenhang des Mg-Netzes abhängig von der Länge der Antigoritwellen ist (Abb. 30 und 31), wirkt sich die Exponenten-Permutation nicht nur in Richtung der Überperiode (Mehrfach-Überperiode), sondern auch senkrecht zur Schicht auf die Schichtperiode C aus, so daß gleichzeitig Schicht-Überperioden auftreten können.

Überperioden, die gemäß unserer Terminologie (wahrscheinlich) zu den höheren Überstrukturklassen gehören, wurden bereits von ZUSSMAN, BRINDLEY und COMER [39] gefunden, in Tab. 7 sind ihre (sicher noch mit Meßfehlern behafteten) Werte zusammen mit den theoretischen Werten der höheren Überperioden beider Arten zusammengestellt. Die höheren Überperioden erster Art, Klasse $\nu = 2$ und $\nu = 3$, scheinen hiernach den Vorzug zu haben, während diejenigen zweiter Art, bis auf die letzte, zwischen den experimentellen liegen. Im Kapitel IV wird das Zustandekommen solcher Zwischenwerte erläutert. Da die experimentell bestimmten Überperioden keine Präzisionswerte sind, ist eine Zuordnung zu einer der Klassen beider Arten nicht ohne Risiko möglich. Die von BRINDLEY, COMER, UYEDA und ZUSSMAN [4] am Antigorit von Yu Yen Stone beobachteten und mit Überperioden identifizierten Abstände in elektronenoptischen Streifensystemen fallen in das gleiche Intervall ($100 \pm 10 \text{ \AA}$) wie die Experimentalwerte von Tab. 8. Die letzteren Verfasser neigen zu der Ansicht, daß die Strukturen mit A-Perioden in der Umgebung von 40 \AA aus einfachen Halbwellen \frown bestehen, während die höheren Überperioden bei 90 \AA durch sinusähnliche gewellte Schichten zustande kommen, bei der zwei Halbwellen, \frown und \smile , zur Doppel-Halbwelle zusammentreten. Diese Ansicht darf auf Grund der Strukturanalyse des Antigorits [20] [22] als überholt gelten, bei der sich gerade für $43,3 \text{ \AA}$ eine Doppel-Halbwelle ergab und eine gleichgerichtete Halbwellenstruktur \frown mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte. Darüber hinaus stellt auch die Tab. 4 mit

Tab. 8. Theoretische Grenzauflösung \bar{d} und Apertur ω ($\lambda \simeq 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$)

\bar{d} (in \AA)	$10^3 \cdot \omega$
40	1
20	2
10	4
5	8
2,5*)	16

*) noch nicht erreicht

ihrer guten Übereinstimmung zwischen strukturtheoretisch gewonnenen und experimentell bestimmten Überperioden ein maßgebendes Gewicht gegen eine solche Auffassung dar. Weiterhin versuchen die Verfasser [4] das für den Antigorit charakteristische Auftreten von Reflexgruppen (statt Einzelreflexen) mit den bei gewissen Legierungen beobachteten „side-bands“ in Zusammenhang zu bringen; sie verweisen dabei auf DANIEL und LIPSON [9] [10] und HARGREAVES [14], die am Beispiel einer bei höheren Temperaturen einphasigen kubisch-flächenzentrierten Cu-Fe-Ni-Legierung (Cu_4FeNi_3), die bei tieferen Temperaturen in zwei kubisch flächenzentrierte Phasen dissoziiert, diese „side-bands“ durch „modulation of scattering power“ oder/und „modulation of spacing“ erklären konnten (vgl. hierzu auch A. GUINIER [13]). So soll der höher-überperiodische Yu Yen Stone-Antigorit eher die erste Art von Modulation aufweisen, obwohl doch gerade durch die Wellung der Schichten eine ausgeprägte (zweidimensionale) Modulation der zweiten Art vorliegt! Wir können hierzu auf das I. Kapitel verweisen, wo gezeigt wurde, daß die „innere Gestalt“ der Atomnetze des Antigorits durch Superposition von drei FOURIER-Wellen dargestellt werden kann — letztlich kommt darin die Modulation der zweiten Art vollständig zum Ausdruck. Betrachtet man die von den Verfassern [4] veröffentlichte elektronenoptische Aufnahme näher, so stellt man fest, daß die dort sichtbaren Streifensysteme nicht nur aus hellen und dunklen Streifen, die sich mit der Periode 100 Å wiederholen, bestehen, sondern daß die breiten hellen Streifen durch schwache dunkle Linien in der Mitte unterteilt sind — eine Erscheinung, die bei einfachen Antigoriten mit Überperioden von etwa 50 Å nicht beobachtet wird. Wir können hieraus den (im Hinblick auf Kapitel V nicht ganz vorbehaltlosen) Schluß ziehen, daß die höheren Antigorite mit 100 Å-Perioden zur höheren Überstrukturklasse zweiter Art gehören, bei der zwei sich wenig unterscheidende einfache Antigoritwellen zur neuen Struktur-Einheit der Doppelwelle zusammen-treten. Der geringe Unterschied beider Wellen äußert sich in der schwachen dunklen Unterteilungslinie der hellen weißen Streifen — hierin kommt unsere Auswahlregel (25) wiederum voll und ganz zur Geltung.

Ist es möglich, daß die Struktur-Einheit der Antigorite von Mikonui oder der Burgumer Alpe mit der Überperiode 43,3 Å, die aus 17 Tetraedern gebildet wird, nicht aus einfachen Antigoritwellen, sondern aus Doppelwellen besteht? In Analogie zu Gl. (26) würde dann das Symbol für die Tetraederfolge $\dots \tilde{T}^5 \tilde{T}^4 \tilde{T}^4 \tilde{T}^4 \dots$ oder $\dots \tilde{T}^4 \tilde{T}^5 \tilde{T}^4 \tilde{T}^4 \dots$ lauten. In diesem Fall wären die Krümmungsradien der Antigoritschichten in Tab. 5 bei $m = 8$ bis 9, d. h. bei $r \sim 30$ Å zu suchen. Das I. Kapitel entschied eindeutig zugunsten der einfachen Antigoritwelle mit dem doppelten Krümmungsradius $r \sim 60$ Å. Genauso verläuft der Beweis, daß diese Antigorite nicht zur Klasse $\nu = 2$ der höheren Überperioden erster Art (in Abb. 12 entspricht dies dem Öffnungswinkel $2 \cdot 2\omega$) gehören kann, da auch in diesem Fall der Krümmungsradius etwa 30 Å sein müßte. An der Tatsache, daß die Struktur-Einheiten dieser Antigorite aus einfachen Doppel-Halbwellen (Klasse $\nu = 1$) bestehen, läßt sich also nicht rütteln. Wie man auf einfache Weise mit Hilfe des Beugungsbildes (ohne Intensitätsrechnung!) entscheiden kann, ob ein Antigorit zur Klasse $\nu = 1$ oder $\nu = 2$ gehört (soweit die letztere überhaupt auftritt), wurde in einer anderen Mitteilung [23] gezeigt — der

Öffnungswinkel der Halbwellen $\nu \cdot 2\omega$ (Abb. 36) läßt sich nämlich direkt aus dem Beugungsbild ablesen.

Nachdem gemäß Tab. 4 auch Überperioden $A = A_{10} = 25,5 \text{ \AA}$ gefunden sind, drängt sich der Gedanke auf, daß unter den Antigoriten mit 51 \AA -Perioden auch schon solche auftreten könnten, die nicht aus einfachen Antigoritwellen bestehen, sondern deren Struktur-Einheiten Doppelwellen sind (soweit nicht zur Klasse $\nu = 2$ der höheren Überperioden erster Art gehörig). Die gestörten, wahrscheinlich unter heterogenen Bildungsbedingungen entstandenen Antigorite vom Harz und von Kraubath (SH und AK in Tab. 4) sind möglicherweise Hinweise hierauf.

6. Ansatzpunkte und experimentelle Erfordernisse für die weitere Serpentinforschung

Die Untersuchung der Schwankungserscheinungen der Antigoritwellen führte uns zu der Einsicht, daß die obere Grenze definierter Einfach-Überperioden A_m (Klasse $\nu = 1$ von Tab. 8), die experimentell gegenwärtig beim $m = 20$ liegt, nicht ad infinitum hoch liegen sollte. Es ist zu erwarten, daß sie nicht oder nur wenig höher als bei $m = 20$ liegt. Das „leere“ Intervall bis zum Gebiet der Doppel-Überperioden ist möglicherweise ausgefüllt mit statistisch gewellten Serpentinellen ohne oder mit nur unscharf definierten, d. h. stark „verwackelten“ Überperioden. Nach unten hin zieht das Experiment gemäß Tab. 4 zur Zeit die Grenze bei $m = 10$ oder, wenn man die von CHAPMAN und ZUSSMAN [6] gefundenen, nach unserer Nomenklatur A_7 und A_8 zu nennenden Perioden in das Antigoritwellen-Spektrum mit einbezieht, bei $m = 7$. Es bleibt dann dem Experiment überlassen, die noch nicht gefundene Antigoritwelle A_9 nachzuweisen. Daß die A_m -Folge ein kleinstes m , das sicher viel größer als 2 ist, haben muß, erkannten wir bereits im II. Kapitel, wo die Anwendung des antigoritischen Bauprinzipis bis ins Kurzwellengebiet zu nicht existenzfähigen Strukturskeletten (s. z. B. Abb. 22) führte. Aber auch aus dem Blickwinkel des Radienbändermodells (Abb. 26), in dem sich mit abnehmendem m immer breiter werdende verbotene Radienzonen auftun, ist ersichtlich, daß m nicht zu klein werden kann. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß die Radien der gekrümmten Schichten gerade in den erlaubten Zonen des Radienbändermodells liegen, was für die überperiodische Schichtwellenbildung Voraussetzung ist, sinkt mit fallendem Radius auf ein äußerst kleines Maß. Mit diesem Modell sind wir durchaus in der Lage, all jene Krümmungen anzugeben, die eine Bildung von definiert-überperiodischen Schichtwellen verbieten. Vom Standpunkt des „in step“-Prinzipis heißt dies, daß zwei übereinander liegende „falsch“ gekrümmte Antigoritschichten nicht in Koinzidenzstellung, wo sie sich „in step“ befinden, gelangen können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß solche mehr oder weniger koinzidenz-unfähigen Gebilde sich in Gestalt von einseitig gerichteten Halbwellen überperiodisch zusammenschließen. Die Antigoritwellen dagegen verdanken ihre Existenz dem Glücksumstand, daß die Krümmungen ihrer Schichten gerade dem Teile des Radienbändermodells entsprechen, wo die verbotenen Radienzonen schmal genug sind, um gegebenenfalls auch übersprungen werden zu können (geringfügige Krümmungsschwingung).

Wünschenswert erscheint nun, der analysierten A_{17} -Struktur [20] [22] eine A_{16} -Strukturuntersuchung an die Seite zu stellen. Mit Hilfe der strukturelltheoretisch gewonnenen Gesetzmäßigkeiten ließen sich die Atomparameter mit guter Näherung aus der A_{17} -Struktur ableiten und sich darauf eine FOURIER-Synthese mit den Strukturamplituden der (HOL) aufbauen, ohne zuvor langwierige Vorzeichenstatistiken durchführen zu müssen. Erleichternd gegenüber der A_{17} -Struktur mit der Raumgruppe $C_s^1 - Pm$ wäre bei der A_{16} -Struktur mit der Raumgruppe $C_{2h}^1 - P2/m$ die zusätzliche zweizählige Achse (Abb. 6), wodurch die Strukturamplituden A_{HOL} alle reell werden. Ferner bleibt zu wünschen, durch Antigoritsynthesen genügend große Kristalle herzustellen, die zu röntgenographischen Untersuchungen geeignet sind. Denn zur Untersuchung natürlicher Antigorite, die zumeist nur Feinbereiche mit kristalliner Ordnung aufweisen, steht zunächst nur die Elektronen-Feinbereichsbeugung als Informationsquelle zur Verfügung. Diese ermöglicht zwar eine Absteckung der Zelldimensionen, nicht aber eine vollständige Strukturuntersuchung. Zur Erhöhung der Information über die kristallinen Feinbereiche wäre es erforderlich, den Objekthalter des Elektronenmikroskopes mit einem Schwenkmechanismus zu versehen und darüber hinaus — ähnlich wie bei dem in Röntgenuntersuchungen angewandten SCHIEBOLD-SAUTER-Verfahren — die Drehung des Objektes mit einer synchronen Drehung der elektronenphotographischen Platte zu koppeln. Abgesehen von (sicher überwindbaren) technischen Schwierigkeiten ist natürlich der Information durch Begrenzung des Schwenkbereichs eine obere Grenze gesetzt. Da es im Falle der Dienstbarmachung des Antigoritwellen-Spektrums für geologische Zwecke zuvor auf die Klärung der Frage ankäme, unter welchen physiko-chemischen Bedingungen welche Antigoritwelle aus dem Spektrum entsteht, vor allem auch ihrer chemischen Zusammensetzung nach, wäre es erforderlich, die chemische Bestimmung an demselben Kristall vorzunehmen, dessen Struktur man durch Elektronenbeugung bestimmt hat. Hierfür ließe sich die beim Elektronen-Bombardement entstehende Röntgeneigenstrahlung verwerten. Am erstrebenswertesten wäre demnach — wie überhaupt in allen Fällen, wo es sich um Untersuchung kristalliner Feinbereiche handelt — eine Kopplung der elektronenoptischen Schwenkmethode mit der durch CASTAING [42] [43] ins Leben gerufenen Methode der elektronenoptischen Punktanalyse ($1-2 \mu$), die es gestattet, (zur Zeit) Elemente bis herab zur Ordnungszahl 11 mit einer Genauigkeit von 1% zu bestimmen, sobald ihre Konzentration größer als 0,5% ist (siehe hierzu auch PHILIBERT und CRUSSARD [44]). Es käme also auf die Vereinigung beider Methoden in einem Gerät an.

IV. Schwankende Überperioden und ihr Einfluß auf das Interferenzbild

1. Vorbetrachtung

Im III. Kap. standen die Schwankungen der Antigoritwellen im Vordergrund unserer Betrachtungen. Insbesondere wurde dort auf die Schwankungsursachen in Form von Änderungen der physikalischen und vor allem

der chemischen Parameter hingewiesen. Bei den letzteren interessiert uns hier nicht die Schwankung der chemischen Zusammensetzung von Vorkommen zu Vorkommen — es war ja gezeigt, daß es zu jedem chemischen Parameter eine eigene diskrete Überperiodenfolge gibt und daß durch eine Änderung des chemischen Parameters nur eine dilatative oder kontraktive Verschiebung der Überperiodenfolge A_m eintritt —, sondern es interessiert die Schwankung des chemischen Parameters von Zelle zu Zelle ein und desselben Kristalles und im Zusammenhang damit die Schwankung der Zelldimensionen. Die Situation ist hier dieselbe wie bei jedem Mischkristall, bei dem die homogenste Verteilung der gemischten Partner nicht streng homogen ist, sondern — selbst bei langen Homogenisierungsbehandlungen — statistischen Schwankungen unterliegt. Für die langen Überperioden der antigoritischen Schichtwellen sind diese Schwankungen insofern von großer Tragweite, als eine lokale Substitution von größeren und kleineren Kationen zu Krümmungsänderungen und, wie in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich behandelt, auf diese Weise die Überperiode A_m z. B. auf A_{m+1} oder A_{m-1} springen kann, so daß schon innerhalb eines Kristalles ein statistisches Gemisch verschieden großer Überperioden entstehen kann.

Strenggenommen hat natürlich jeder Kristall, auch Nicht-Mischkristall, im Hinblick auf die ihm aufgeprägten Gitterstörungen — seien es Leerstellen, Zwischengitteratome, Versetzungen oder auch Wärmeschwingungen von Atomen und Atomkomplexen oder Gitterschwingungen — lokal verschiedene Gitter-„Konstanten“, durch die eine nur mittlere Gitterkonstante definiert ist. Dies gilt erst recht für unter Spannung oder Druck stehende Kristalle im elastischen und noch mehr im plastischen Gebiet, das bei einer beginnenden Phasenumwandlung, mit wenigen Ausnahmen, durchschritten wird. Auch diese Störungen beeinflussen die Wahl einer bestimmten Überperiode des Antigorits und lassen erkennen, in welchen engen Grenzen die Bildungsparameter schwanken dürfen, soll es zur Auswahl einer einzigen Überperiode aus der Gesamtheit der Überperiodenfolge des Antigorits kommen.

2. Beugungstheorie

Da die Überperioden \mathcal{U}_m , absolut gesehen, von den genannten Schwankungen in viel stärkerem Maße betroffen werden als die normalen Perioden \mathfrak{B} und \mathfrak{C} , beschränken wir uns hier auf die Überperioden-Richtung x . Sei der Ortsvektor im physikalischen Raum

$$(1a) \quad \vec{x} = X \mathcal{U}_m \text{ mit } |\vec{x}| = x, |\mathcal{U}_m| = A_m$$

und der zugeordnete reziproke Ortsvektor

$$(1b) \quad \vec{x}^* = X^* \mathcal{U}_m^* \text{ mit } |\vec{x}^*| = x^*, |\mathcal{U}_m^*| = A_m^*.$$

Dann wird wegen der Definitionsgleichung für die reziproken Vektoren

$$(1c) \quad (\mathcal{U}_m, \mathcal{U}_m^*) = 1 = A_m A_m^* \cdot \alpha$$

mit

$$(1d) \quad \alpha = \cos(\mathcal{U}_m, \mathcal{U}_m^*) = \cos 1,6^\circ.$$

An die Stelle des ungestörten Gitters mit der streng periodischen Gitterpunktfunktion

$$(2a) \quad p(x) = \frac{1}{A_m} \sum_n e^{2\pi i \cdot \frac{x-x_\mu}{A_m} \cdot n} = \begin{cases} \infty & \text{für } x_\mu = \mu \cdot A_m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$(2b) \quad \int_{\varepsilon} p(x) dx = 1 \quad (\varepsilon = \text{Umgebung eines Gitterpunktes})$$

und der zugehörigen FOURIER-Transformierten $\mathfrak{F}(p) = \text{Gitteramplitude (von M-Zellen)}$

$$(2c) \quad \mathfrak{F}(p) = P(x^*) = \frac{\sum_{\mu=-\frac{M-1}{2}}^{+\frac{M-1}{2}} \mu e^{-2\pi i \frac{x^*}{A_m} \cdot x_\mu}}{-\frac{M-1}{2}} = \frac{\sin M\pi x^* A_m \cdot \alpha}{\sin \pi x^* A_m \cdot \alpha}$$

bzw. dem Gitterfaktor

$$(2d) \quad |P(x^*)|^2 = \sum_{\nu=-(M-1)}^{+(M-1)} (M - |\nu|) e^{2\pi i \frac{x^*}{A_m} \cdot x_\nu} = \left(\frac{\sin M\pi x^* A_m \cdot \alpha}{\sin \pi x^* A_m \cdot \alpha} \right)^2$$

(mit den periodischen Hauptmaxima bei $x^* A_m \cdot \alpha = X^* = H = 0, 1, 2, \dots$) tritt jetzt das gestörte Gitter mit der nicht mehr streng periodischen Gitteramplitude

$$(3) \quad P_g(x^*) = \sum_j e^{-2\pi i \frac{x^*}{A_m} \cdot x_j} \quad \text{mit } x_j \neq j A_m.$$

Im Falle der Störung setzen wir

$$(4a) \quad x_j = (j + \delta_j) A_m \quad \text{bzw.} \quad X_j = j + \delta_j$$

und erhalten für Gl. (3)

$$(4b) \quad P_g(X^*) = \sum_j e^{-2\pi i X^* (j + \delta_j)}$$

Hieraus ergibt sich analog zu (2d) der gestörte Gitterfaktor

$$(5a) \quad |P_g(X^*)|^2 = \sum_{\mu=-(M-1)}^{+(M-1)} \mu (M - |\mu|) \cdot e^{2\pi i X^* \cdot \mu} \cdot \Phi_\mu.$$

Φ_μ ist hierin der Mittelwert über ein zusätzliches Phasenglied

$$(5b) \quad \Phi_\mu = \overline{\exp. 2\pi i X^* (\delta_{j+\mu} - \delta_j)},$$

das durch die eingangs erwähnte Lagestreuung der Gitterpunkte ($\delta_j \neq 0$) entsteht. Ohne Störung würde $\Phi_\mu = 1$ und (5a) identisch mit (2d); in unserem Fall jedoch ist Φ_μ komplex und $|\Phi_\mu| < 1$. Infolgedessen liegen die jetzt gedämpften Hauptmaxima nicht mehr bei $X^* = H = 0, 1, 2, \dots$, sondern streuen um die ganzzahligen Werte; die Breite dieser Streuung wächst mit X^* . Die allgemeinste Lösung von (5a), zu der eine δ_j -Statistik erforderlich wäre, läßt sich nicht ohne größeren Aufwand durchführen. In spezieller Hinsicht auf die ohnehin schon komplizierte Wellenstruktur des Antigorits würde dies nahezu unüberwindbare Schwierigkeiten bringen, da die z. T. vorhandenen geringen Reflexverschiebungen nicht allein durch die Gitteraperiodizität, sondern wegen größerer Reflexbreite auch durch

große Strukturfaktorgradienten hervorgerufen werden können. Dies liefe im Endeffekt auf eine wenig wirkungsvolle, aber langwierige „self consistent approximation“ hinaus.

In welcher Richtung der Einfluß der Gitterkonstantenschwankungen auf das Beugungsbild zu suchen ist, soll an einem einfachen Beispiel gezeigt werden. Seien nämlich in einem Kristall nicht nur eine Überperiode \mathcal{U} , sondern zwei in statistischem Wechsel mit den Häufigkeiten p und q vorhanden, die sich um $\Delta \mathcal{U} = \varepsilon \mathcal{U}'$ unterscheiden:

$$(6a) \quad \mathcal{U}'' = (1 + \varepsilon) \mathcal{U}', \quad \varepsilon = \frac{A'' - A'}{A'};$$

dann wird die mittlere Überperiode

$$(6b) \quad \bar{\mathcal{U}} = p \mathcal{U}' + q \mathcal{U}'', \quad A' \leq \bar{A} \leq A''$$

und die Kristalllänge

$$(6c) \quad L = M \bar{A} = M' A' + M'' A''$$

(M' bzw. $M'' =$ Zahl der A' - bzw. A'' -Perioden),

wobei die Beziehungen

$$(6d) \quad p = M'/M \quad q = M''/M$$

$$(6e) \quad M' + M'' = M \quad p + q = 1$$

gelten. Mit (6a) und (6d) folgt aus (6b) auch

$$(7) \quad \bar{\mathcal{U}} = (1 + \varepsilon q) \mathcal{U}' = \left(\frac{1 + \varepsilon q}{1 + \varepsilon} \right) \mathcal{U}''.$$

Analog zu (4a) und (1c) erhalten wir für die zugehörigen reziproken Gitterperioden „bei paralleler Gleichschaltung“ die drei Gleichungen

$$(8a) \quad \mathcal{U} \bar{\mathcal{U}}^* = 1 = \bar{A} \bar{A}^* \cdot \alpha,$$

$$(8b) \quad \mathcal{U}' \mathcal{U}^{*'} = 1 = A' A^{*'} \cdot \alpha,$$

$$(8c) \quad \mathcal{U}'' \mathcal{U}^{*''} = 1 = A'' A^{*''} \cdot \alpha.$$

Daraus folgt zunächst

$$\bar{A}^* = 1/\alpha \bar{A} = 1/\alpha (p A' + q A'')$$

und ähnlich wie bei parallelen elektrischen Widerständen

$$(8d) \quad 1/\bar{A}^* = p/A^{*'} + q/A^{*''}, \quad A^{*'} \geq \bar{A}^* \geq A^{*''} \text{ oder}$$

$$(8e) \quad \bar{A}^* = A^{*'}/1 + \varepsilon q = \frac{1 + \varepsilon}{1 + \varepsilon q} \cdot A^{*''}.$$

Für ε ergibt sich aus

$$\mathcal{U}' \mathcal{U}^{*'} = \mathcal{U}'' \mathcal{U}^{*''} = \mathcal{U}' (1 + \varepsilon) \mathcal{U}^{*''}$$

zunächst

$$(9a) \quad \mathcal{U}^{*'} = (1 + \varepsilon) \mathcal{U}^{*''}$$

und daraus die (6a) ebenbürtige Gleichung

$$(9b) \quad \varepsilon = \frac{A^{*'} - A^{*''}}{A^{*''}}.$$

Speziell für $\varepsilon \ll 1$ folgen die Beziehungen

$$(10) \quad \begin{aligned} \mathcal{U}'' &= (1 + \varepsilon) \mathcal{U}' & \mathcal{U}' &= (1 - \varepsilon) \mathcal{U}'' \\ \mathcal{U}^{*''} &= (1 - \varepsilon) \mathcal{U}^{*'} & \mathcal{U}^{*'} &= (1 + \varepsilon) \mathcal{U}^{*''} \\ \bar{\mathcal{U}} &= (1 + q \varepsilon) \mathcal{U}' & &= (1 - p \varepsilon) \mathcal{U}'' \\ \mathcal{U}^* &= (1 - q \varepsilon) \mathcal{U}^{*'} & &= (1 + p \varepsilon) \mathcal{U}^{*''} \end{aligned}$$

oder auch neben

$$(11a) \quad \bar{\mathcal{U}} = p \mathcal{U}' + q \mathcal{U}''$$

die (nur für $\varepsilon \ll 1$ triviale) Gleichung

$$(11b) \quad \bar{\mathcal{U}}^* = p \mathcal{U}^{*'} + q \mathcal{U}^{*''},$$

letztere läßt sich am einfachsten durch Einsetzen in (8a) beweisen.

Noch ein Wort zu den Ortsvektoren im physikalischen und im Fourier-Raum: An sich ist es gleichgültig, welche der Vektoren \mathcal{U}' , \mathcal{U}'' oder $\bar{\mathcal{U}}$ bzw. $\mathcal{U}^{*'}$, $\mathcal{U}^{*''}$ oder \mathcal{U}^* man zur Beschreibung eines Ortes heranzieht — dies muß jedoch von Fall zu Fall die Zweckmäßigkeit entscheiden. Ist r bzw. r^* der Ortsvektor im physikalischen bzw. Fourier-Raum, so verlangt die Eindeutigkeit der Beschreibung

$$(12a) \quad \begin{aligned} r &\rightarrow \bar{X} \bar{\mathcal{U}} = X' \mathcal{U}' = X'' \mathcal{U}'' \\ r^* &\rightarrow \bar{X}^* \bar{\mathcal{U}}^* = X^{*'} \mathcal{U}^{*'} = X^{*''} \mathcal{U}^{*''}, \end{aligned}$$

woraus mit (7) und (8c) die Relationen

$$(12b) \quad \begin{aligned} X' &= (1 + \varepsilon q) \bar{X} & X'' &= \frac{1 + \varepsilon q}{1 + \varepsilon} \cdot \bar{X} \\ X^{*'} &= \frac{\bar{X}^*}{1 + \varepsilon q} & X^{*''} &= \frac{1 + \varepsilon}{1 + \varepsilon q} \cdot \bar{X}^* \end{aligned}$$

folgen. Diese Beziehungen werden uns bei der Beurteilung von Reflexverschiebungen noch recht nützlich sein. Die Mittelung des Phasengliedes von (5c) knüpfen wir an folgende Voraussetzungen:

(a) Der Wertevorrat M und auch derjenige für $M' = p M$ und $M'' = q M$ soll sehr groß sein. Im anderen Fall wäre der in der Folge zu vollziehende Mittelungsprozeß nicht ohne Bedenken durchführbar.

(b) Es sollen keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Überperioden im Kristall bestehen, d. h., der Anbau einer Überperiode A' bzw. A'' an das bereits auskristallisierte Kristallstück soll unabhängig von dessen A' -, A'' -Gemisch sein. Die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. A'' folgt, soll also von der vorhergehenden A' – A'' -Folge unberührt bleiben.

(a) bedeutet große Kristallitlänge, (b) Unveränderlichkeit der Apriori-Wahrscheinlichkeiten: p für A' und q für A'' (was für eine sich nicht differenzierende Schmelze oder Lösung mit der schon richtigen Zusammensetzung oder auch für ein mit einem großen Reservoir in Kontakt stehendes Kristallinat ohne Einschränkung zutrifft). Diese Voraussetzungen gestatten für ein bestimmtes A' -, A'' -Gemisch folgende Aussagen: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß — von einem bestimmten Punkt zwischen zwei Überperioden im Kristall aus gesehen — die erste Überperiode eine A' -Periode

ist, ist gleich p , die Wahrscheinlichkeit, daß es eine A'' -Periode ist, wäre gleich q . Die Wahrscheinlichkeit, daß sowohl die erste als auch die zweite Überperiode eine A' -Periode ist, wird p^2 ; die Wahrscheinlichkeit, daß die erste eine A' -, die zweite eine A'' -Periode ist, wird $p \cdot q$, ebenso groß ist aber auch die Wahrscheinlichkeit, daß die erste eine A'' - und die zweite eine A' -Periode ist. q^2 ist die Wahrscheinlichkeit für zwei hintereinanderliegende Perioden A'' . Die weiteren Wahrscheinlichkeitsterme lassen sich auf die gleiche Weise erschließen. Wir gelangen dann zu dem Schema der Abb. 37, aus der wir die von einem willkürlichen Nullpunkt aus erreichbaren Abstände mit den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten entnehmen. Man erkennt dort neben den Potenzen von p und q als Faktoren die Bi-

nomial-Koeffizienten $\binom{\mu}{s} = \mu! / s! (\mu - s)!$, woraus wir schließen, daß der Abstand $\mu A' + s \cdot \Delta A$ vom Nullpunkt aus mit der Wahrscheinlichkeit

$$(13a) \quad w_{\mu}(s) = \binom{\mu}{s} p^{\mu-s} q^s; s = 0, 1, \dots, \mu$$

erreicht wird. Dieser Ausdruck ist von selbst normiert:

$$(13b) \quad \sum_{s=0}^{\mu} \binom{\mu}{s} p^{\mu-s} q^s = (p + q)^{\mu} = 1^{\mu} = 1.$$

Damit sind wir in der Lage, die Mittelwertbildung von (5b) vorzunehmen, da Φ_{μ} das mittlere Phasenglied zwischen zwei Überperioden ist, die durch μ Überperioden getrennt sind. Zur Berechnung von (5b) bedarf es noch eines Ausdrucks für $\delta_{i+\mu} - \delta_i$. Dies kann mit (4) geschehen, indem wir dort A_m mit A' oder A'' identifizieren. Wir wählen A' und erhalten im Hinblick auf Abb. 37

$$\begin{aligned} x_{j+\mu} - x_j &= (j + \mu + \delta_{i+\mu}) A' - (j + \delta_i) A' \\ &= \mu A' + (\delta_{i+\mu} - \delta_i) A' \\ &= \mu A' + s \cdot \Delta A. \end{aligned}$$

Mit (6a) folgt dann

$$(14) \quad \delta_{i+\mu} - \delta_i = s \cdot \varepsilon, s = 0, 1, \dots, \mu.$$

Die Wahl von A' verlangt in (5) die Identifizierung von X^* mit $X^{*'} (vgl. (12))$.

Somit wird das Phasenglied nach (13a)

$$\Phi_{\mu} = \sum_{s=0}^{\mu} \binom{\mu}{s} p^{\mu-s} q^s \cdot e^{2\pi i X^{*'} \varepsilon s},$$

das sich wie (13b) sofort aufsummieren läßt:

$$(15a) \quad \Phi_{\mu} = \left(p + q \cdot e^{2\pi i X^{*'} \varepsilon} \right)^{\mu},$$

$|\mu|$ statt μ , da wegen der völligen Symmetrie $|\Phi_{-\mu}| = |\Phi_{\mu}|$ sein muß.

Aus (14) folgt

$$\delta_{i-\mu} - \delta_i = \delta_i - \delta_{i+\mu} = -s \varepsilon$$

und daher

$$(15b) \quad \Phi_{-\mu} = \left(p + q e^{-2\pi i X^{*'} \varepsilon} \right)^{|\mu|}.$$

Also ist

$$(15c) \quad \Phi_{-\mu} = \Phi_{\mu}^*.$$

Einsetzen in (5a) liefert mit einer kleinen Abänderung der Schreibweise für Φ_μ

$$(15d) \quad \Phi_\mu = \varrho^{|\mu|} \cdot e^{i\varphi\mu},$$

für den gestörten Gitterfaktor den Ausdruck

$$(16a) \quad |P_g(X^*)|^2 = \sum_{-(M-1)}^{+(M-1)} \mu (M - |\mu|) \varrho^{|\mu|} \cdot \left(e^{2\pi i X^* \varepsilon} \cdot e^{i\varphi} \right)^\mu.$$

Darin ist

$$(16b) \quad \varrho = \left| \sqrt{p^2 + q^2 + 2pq \cos 2\pi X^* \varepsilon} \right|, \text{ da } \varrho \geq 0,$$

und

$$(16c) \quad \varphi = \arctg \frac{q \sin 2\pi X^* \varepsilon}{p + q \cos 2\pi X^* \varepsilon}.$$

Mit diesen Einführungen läßt sich (16a) sofort aufsummieren. Bei Vernachlässigung von Gliedern, die von 2. Ordnung klein sind, ergibt sich

$$(17) \quad |P_g(X^*)|^2 = M \cdot \frac{1 - \varrho^2}{1 - 2\varrho \cdot \cos 2\pi \left(X^* + \frac{\varphi}{2\pi} \right) + \varrho^2}.$$

Hierin ist ϱ eine mit X^* langsam veränderliche Funktion. Die Maxima von (17) bei

$$(18) \quad X^* = -\frac{\varphi}{2\pi} + H, \quad H = 0, 1, 2, \dots$$

liegen nicht mehr bei ganzzahligen X^* -Werten, wie es der Fall wäre, wenn nur eine Überperiode (hier A') vorliegen würde (Gl. (2d)): $\varphi = 0$. Die Phasenverschiebung φ läßt sich aus Abb. 38 für verschiedene Verhältnisse $p : q$ entnehmen, dort ist

$$(19) \quad X^* \varepsilon = w$$

gesetzt. Für $p = q = \frac{1}{2}$ ergibt sich aus (16b)

$$(20a) \quad \varphi = \pi X^* \varepsilon = \pi w$$

und nach (18)

$$(20b) \quad X^* \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) = H,$$

woraus mit (12b) weiter

$$(20c) \quad \bar{X}^* = H \text{ oder } \bar{X}^* \bar{A}^* = H \bar{A}^*$$

folgt. Die Maxima von (17) liegen also bei ganzzahligen Vielfachen des früher eingeführten mittleren reziproken \bar{A}^* , das hier nach (8e) gleich $A^* / \left(\frac{\varepsilon}{2} + 1 \right)$ wird. Genauso wird für $p = 0, q = 1$

$$(21) \quad \varphi = 2\pi X^* \varepsilon = 2\pi w,$$

was wiederum zu (20c) und denselben Konsequenzen wie dort führt; in diesem Fall ist jedoch $A^* = A^* / (1 + \varepsilon) = A^{**}$. Etwas schwieriger liegen diese Befunde bei anderen $p : q$ -Verhältnissen, hier hilft Abb. (38). Wir betrachten zuvor jedoch die Maximalwerte von (17), die wegen (18) die Höhe

$$(22a) \quad |P_g(X^*)|_{\max}^2 = M \cdot \frac{1 + \varrho}{1 - \varrho}$$

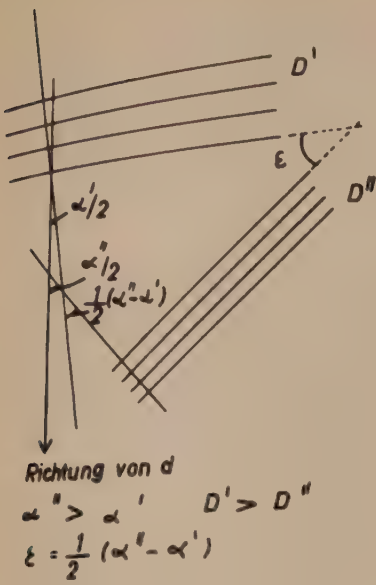


Abb. 43

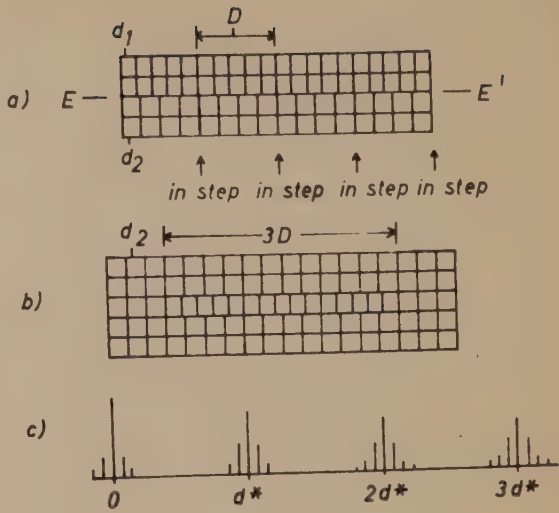


Abb. 44

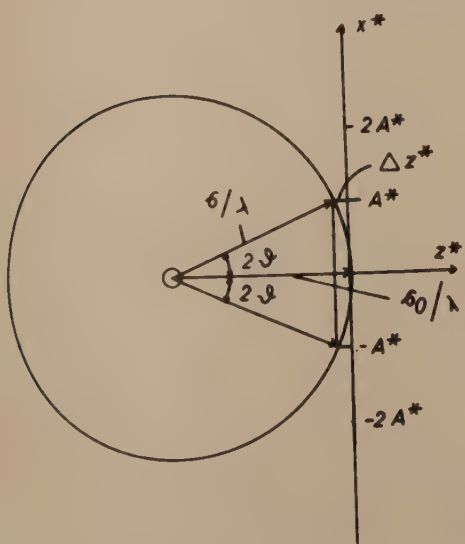


Abb. 45

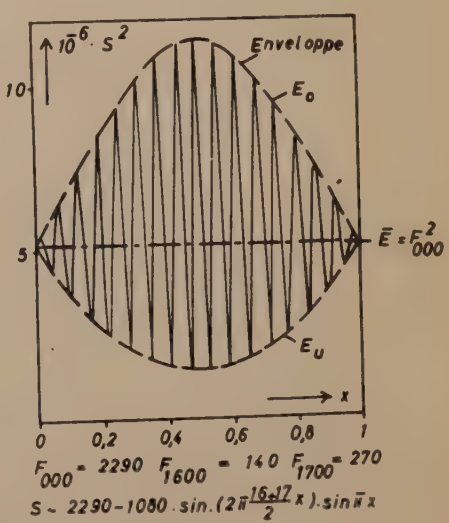


Abb. 48b

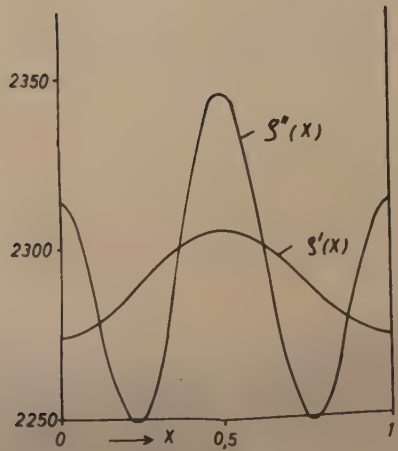


Abb. 48a

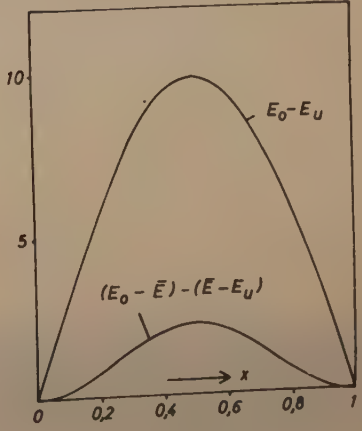


Abb. 48c

haben — zum Unterschied gegenüber denjenigen des ungestörten Gitterfaktors von (2d)

$$(22b) \quad |P|_{\max}^2 = M^2 \geq M \cdot \frac{1+q}{1-q}.$$

Da das folgende Integral (mit dem langsam veränderlichen q)

$$(23) \quad \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{1-q^2}{1-2q \cos 2\pi \xi + q^2} d\xi = 1$$

ist (Erhaltung der integralen Intensität), müssen die Maxima des gestörten gegenüber denen des ungestörten Gitterfaktors wesentlich verbreitert sein. Von Bedeutung ist hierbei die Tatsache, daß die Maximalwerte des gestörten Gitterfaktors selbst von $X^{*'}$ abhängig sind, da ja q nach (16b) außer von p, q und ε auch von $X^{*'}$ abhängig ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß der Gitterfaktor des ungestörten Gitters mit einer Funktion

$$(24) \quad S(X^{*'}) = \frac{1+q}{1-q}$$

moduliert wird, was einer Schwebung höherer Ordnung gleichkommt. Die Maxima dieser Schwebung liegen da, wo der Nenner $1-q$ zum Minimum wird, simultan damit wird der Zähler $1+q$, also auch q , zum Maximum, was bei $X^{*' \cdot \varepsilon} = n$ der Fall ist:

Maxima der Schwebungsbäuche bei

$$(25a) \quad X_n^{*'} = \frac{1}{\varepsilon} n \quad (n = \text{ganze Zahl}).$$

Auf gleiche Weise findet man die Minima der Schwebungsfunktion ($q = \text{Minimum}$) bei

$$(25b) \quad X_{n+\frac{1}{2}}^{*'} = \frac{1}{\varepsilon} (n + \frac{1}{2}) \quad (\text{Schwebungsknoten}).$$

Etwas Schwierigkeit macht jetzt die Berechnung der Maximalwerte der Schwebungsfunktion, die ja für $q \rightarrow 1$ nach ∞ streben würde. In diesem Fall können wir jedoch Gl. (16a) genauso wie (2d) direkt aufsummieren; Ergebnis:

$$(26) \quad |P_g(X^{*'})|^2 = \left(\frac{\sin M\pi \left(X^{*'} + \frac{q}{2\pi} \right)}{\sin \pi \left(X^{*'} + \frac{q}{2\pi} \right)} \right)^2, \quad X^{*'} = \frac{n}{\varepsilon},$$

mit den Maximalwerten M^2 . Infolgedessen bleibt nach (26) und (22a)

$$S \leq M.$$

Die Minimalwerte von S liegen an den Schwebungsknoten (25b); da dort $q = |p - q|$ wird, folgt für S die Ungleichung

$$(27a) \quad \frac{1 + |p - q|}{1 - |p - q|} \leq S \leq M$$

und genauso für die Maxima von $|P_g|^2$ von (22a)

$$(27b) \quad \frac{1 + |p - q|}{1 - |p - q|} \cdot M \leq |P_g|_{\max}^2 \leq M^2.$$

Den Verlauf der Schwebungsfunktion illustriert Abb. 39. Sie vollbringt ihre größte dämpfende Wirkung bei $w = X^* \varepsilon = \frac{1}{2}$. Dort sind auch wegen (23)

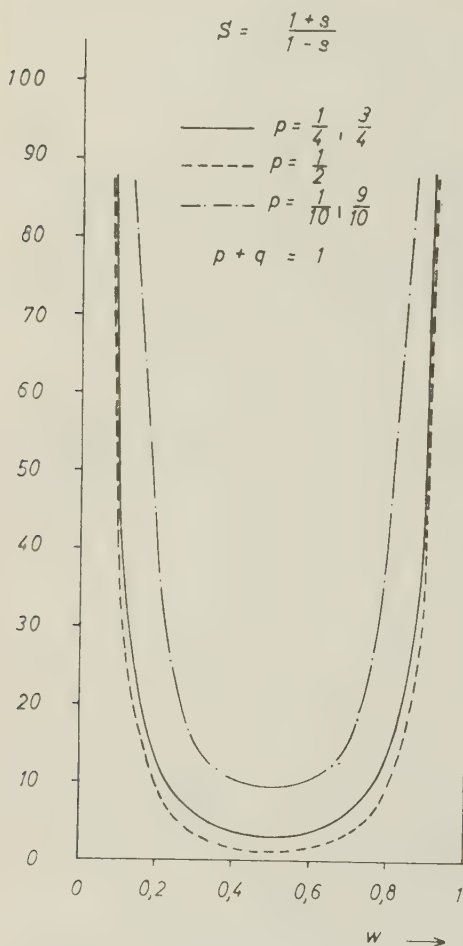


Abb. 39: Schwebungsfunktion S (als Funktion von $w = X^* \varepsilon$).

zutreffen sollte. Wir beschränken uns hier auf die Umgebungen $w = 0, 1, 2, \dots$ (d. h. $X^* \varepsilon = 0, \frac{1}{\varepsilon}, \frac{2}{\varepsilon}, \dots$) der Schwebungsmaxima (25a) der Funktion S von Abb. 39. Dort wird nach (16c)

$$\operatorname{tg} \varphi \simeq \varphi = q \cdot 2 \pi X^* \varepsilon$$

oder nach (12b)

$$(28a) \quad \varphi = 2 \pi \varepsilon q \frac{X^*}{1 + \varepsilon q}.$$

die Reflexe am meisten verbreitert (Minimum von φ). Mit wachsendem φ sinkt die Linienbreite, dies veranschaulicht Abb. 40. Für $\varphi \rightarrow 1$, d. h. in Abb. 39: $w \rightarrow 0, 1, 2, \dots$ werden die Reflexe kristallähnlicher, aber nicht streng kristallin. Dies zeigt deutlich Abb. 41, die je einen ungestörten Gitterfaktor von (2d) für $M = 10$ und 100 mit je einem gestörten Gitterfaktor (17) gleicher Maximalhöhe gegenüberstellt. Für letzteren wurde dabei im ersten Fall mit $\varphi = 0,818$, im zweiten Fall mit $\varphi = 0,98$ gerechnet, wodurch sich die gleiche Maximalhöhe wie beim ungestörten Gitterfaktor ergibt. Für das langsam veränderliche φ wurde mit der Gleichung

$$\varphi = 1 - 2 p q \cdot \pi^2 \varepsilon^2 X^{*2}$$

gerechnet, die aus (16b) für $2 \pi X^* \varepsilon \ll 1$ folgt. In der Umgebung $X^* \varepsilon \rightarrow 0$ geht Gl. (17) in Gl. (26) über, so daß eine Extrapolation praktisch exakt möglich ist.

Es war durch (20) und (21) gezeigt, daß für $p = 0, \frac{1}{2}, 1$ die Maxima von (17) bei ganzzahligen Vielfachen der durch (8d) bzw. (8c) gegebenen mittleren reziproken Überperiode \bar{A}^* liegen, was wegen (16c) nicht ohne weiteres für andere p, q

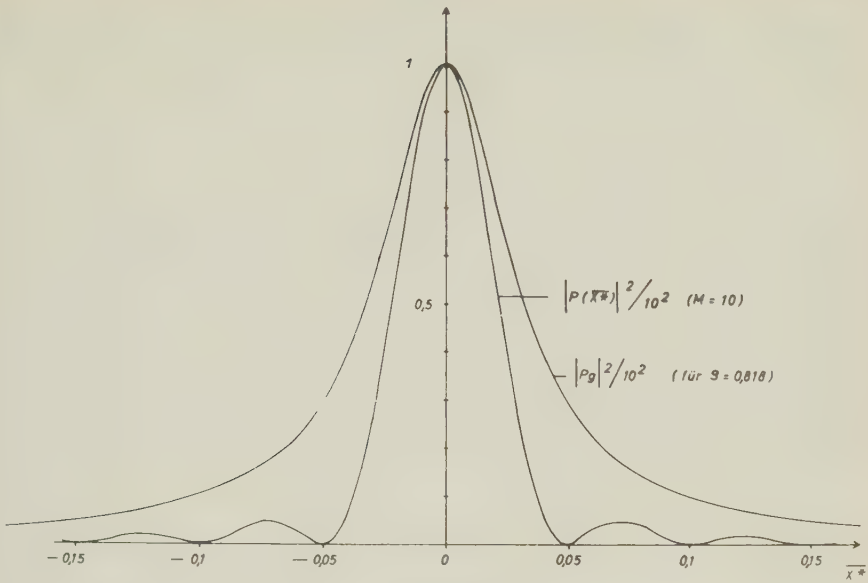


Abb. 41 a

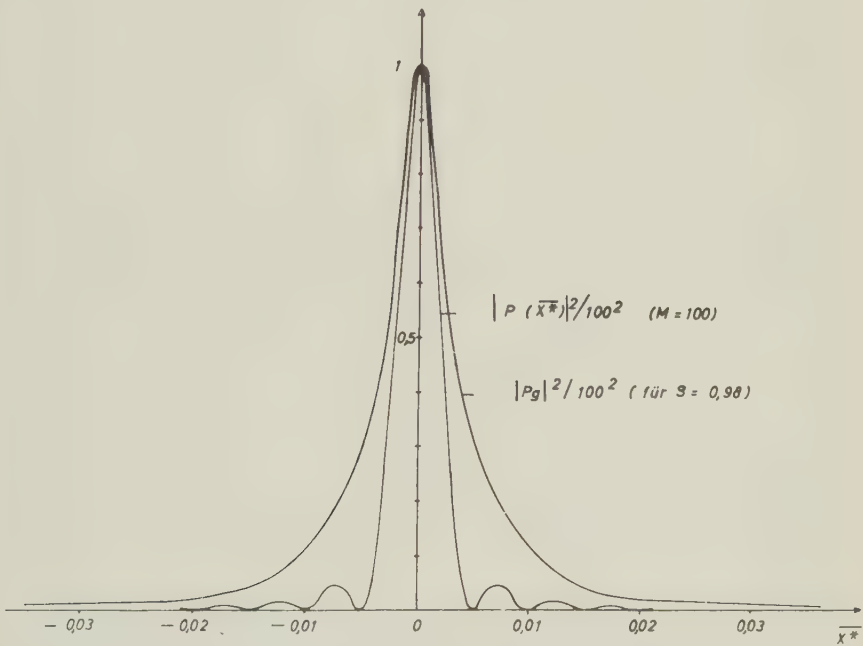


Abb. 42 b

Abb. 41: Zum Vergleich des gestörten und ungestörten Gitterfaktors gleicher Maximalhöhe, berechnet nach Gl. (2d) und (17); a) $M=10$ b) $M=100$.

Andererseits folgt ebenfalls mit (12b) aus (18)

$$(28b) \quad \varphi = 2\pi \left(H - \frac{\bar{X}^*}{1 + \varepsilon q} \right).$$

Gleichsetzen und Auflösung nach \bar{X}^* liefert

$$\bar{X}^* = H \quad H = \pm 0, 1, 2, \dots,$$

d. h., auch hier liegen die durch (17) gegebenen Reflexe bei ganzzahligen Vielfachen der durch (8a) gegebenen mittleren reziproken Überperiode A^* . In der Umgebung der Schwebungsknoten von Abb. 39, wo die Reflexe sowieso ihren kristallinen Charakter verlieren, trifft dies nicht mehr in gleichem Maße zu, aber auch hier um so mehr, je kleiner ε , d. h. nach (6a), je geringer der Unterschied von A' und A'' ist. Interessant ist nun, wie aus Abb. 39 hervorgeht, daß im Interferenzbild kristalline und akristalline Bezirke miteinander abwechseln: Nach Durchlaufen des Schwebungsknotens bei $w = \frac{1}{2}$ setzt eine Aufschwebung bei $w = 1, (2, 3, \dots)$, d. h. $X^{*'} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{2}{\varepsilon}, \frac{3}{\varepsilon}, \dots \right)$, ein, die Reflexe bekommen nach Durchlaufen der akristallinen Bezirke $w = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$, wo sie „streak“-ähnlich zerfließen, wieder kristallinen Charakter — anders als bei Flüssigkeiten, wo außer dem Gebiet der Intensitätsringe um den Primärfleck keine weitere Aufschwebung der hier beschriebenen Art auftritt. Schon in Mitteilung [22] wurde auf diesen Befund von „nur binomisch flüssigkeitsähnlicher“ Fehlordnung hingewiesen.

Bei einem Antigorit, wo z. B. auf Grund chemisch inhomogener Substitutionen die einzelnen Überperioden um $0,4 \text{ \AA}$ schwanken: $A' \sim 40 \text{ \AA}$ und $A'' = 40,4 \text{ \AA}$, d. h. $\varepsilon = 0,4/40 = 0,01$, würden die akristallinen Bezirke der stark gedämpften und verbreiterten Reflexe nach (25b) bei $H \sim 50, 150, \dots$, die kristallinen bei $H \sim 0, 100, \dots$ liegen. Auch für $\Delta A \sim 0,3 \text{ \AA}$ wären die Reflexe bei $H \sim 50$ schon stark gedämpft und verbreitert. Die meisten Antigorite weisen jedoch auch für so hohe H noch Aufspaltung des K_α -Dubletts auf, so daß die Überperiodenschwankungen für sie noch unter den genannten Werten liegen müssen. Dieses Ergebnis deckt sich durchaus mit den früheren Vorstellungen, daß die Bildungsbedingungen bei „exakten“ Antigoriten — vor allem in jenen Vorkommen, wo nur eine Überperiode aus der diskreten Überperiodenfolge vorliegt — nur in engen Grenzen schwanken dürfen. Andererseits mag auch hierin mit die Erklärung dafür zu suchen sein, daß sich zumeist nur submikroskopisch kleine Bereiche mit kristalliner Antigorit-Ordnung ausbilden. Bei gestörten Antigoriten ist die Reflexverwaschung entsprechend größer. Die vorangehenden Ausführungen mahnen daher zur Vorsicht bei der Verwendung des K_α -Dubletts als Kriterium zur Unterscheidung von Chrysotil und Antigorit, wie es zuweilen geschieht.

Noch ein Wort zur Gl. (5a) bzw. (16a): Obwohl diese Gleichungen dieselbe Form wie die WILSONsche [35] Gleichung haben, unterscheiden sie sich von dieser grundsätzlich, da bei der letzteren konstante Zelldimensionen vorausgesetzt sind (vgl. ferner WILSON [36] und HENDRICKS und TELLER [15]). (5a) liefert die vollständigen Intensitäten (abgesehen von Polarisations-,

Lorentz-Faktor, ...), wenn in die Mittelwertbildung für Φ_μ von (5b) noch das Produkt $F_j F_{j+\mu}^*$ einbezogen wird (F_j = Streuamplitude der j-ten Zelle).

3. Springende Überperioden

Im Anschluß an die Ergebnisse des letzten Abschnitts wollen wir noch einige interessante Beugungserscheinungen herausstellen, die von fehlgeordneten Antigoriten erzeugt werden, deren Überperioden, sprunghaft wechselnd, eine verschieden große Anzahl von Bausteinen enthalten. Die anzustellende Betrachtung gilt nicht nur für Antigoritwellen, sondern für jede Art von gestörter Überstruktur mit schwankender Bausteinzahl von Überperiode zu Überperiode. Wir wollen die „Auswahlregel“ (25) von Kap. III berücksichtigen und zwei Überperioden A_m und A_{m+1} mit den Häufigkeiten p und q statistisch mischen. Wie sieht das Interferenzbild aus? Diese Frage läßt sich mit den Ergebnissen des letzten Abschnittes sehr schnell beantworten. In Anlehnung an die Terminologie von Kap. III, Gl. (9b), setzen wir

$$(29a) \quad A_m = \left(\frac{\sin \omega}{\omega} d \right) m = A'$$

$$(29b) \quad A_{m+1} = \left(\frac{\sin \omega}{\omega} d \right) (m+1) = A''$$

d. h.

$$(29c) \quad A'' = A_m \left(1 + \frac{1}{m} \right) = A' (1 + \varepsilon)$$

mit

$$(29d) \quad \varepsilon = \frac{1}{m}.$$

Für die Intensitätsverhältnisse und Reflexlagen gilt jetzt dasselbe wie zuvor, wenn man in den Gleichungen von Abschn. 3 überall ε durch $1/m$ ersetzt. Zunächst ein Wort zur Schwebungsfunktion (24): Nach (25a) liegen ihre Maxima (Schwebungsbäuche) bei

$$X_n^{*'} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot n = m \cdot n \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

ihre Minima (Schwebungsknoten) bei

$$X_{n+\frac{1}{2}}^{*'} = \frac{1}{\varepsilon} \left(n + \frac{1}{2} \right) = m \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{m}{2}, \frac{3}{2}m, \frac{5}{2}m, \dots$$

Der gestörte Gitterfaktor hat an den Schwebungsbäuchen nach (27b) die Höhe M^2 , an den Schwebungsknoten die Höhe $\frac{1+|p-q|}{1-|p-q|} \cdot M$. Dies hat eine einschneidende Bedeutung für das Interferenzbild der Antigorite. Die Reflexgruppen der (H00) eines Antigorits mit der Überperiode A_m ($= m$ Bausteine auf der Antigoritwelle) liegen in der Umgebung $H = m$, d. h. bei $\dots m-2, m-1, m, m+1, m+2, \dots$; sie liegen also gerade im Gebiet der Schwebungsbäuche der Schwebungsfunktion und erfahren daher keine

Dämpfung. Im Gebiet der Schwebungsknoten ... $\frac{m-2}{2}, \frac{m-1}{2}, \frac{m}{2}, \frac{m+1}{2},$
 $\frac{m+2}{2}, \dots$ gibt es sowieso keine (H00)-Reflexe, so daß die dämpfende

Wirkung der Schwebungsfunktion hier ohne Folgen und daher an den (H00)-Reflexen auch nicht erkennbar ist. Aber: Die (H 10)-Reflexe ($K=1$) fallen wegen der Auslöschungsregel¹⁾ „{hko}-Reflexe nur für $h+k=2n$ “ genau in das Gebiet der Schwebungsknoten: Die (H 10) liegen nämlich in der Umgebung $H = \dots \frac{m-2}{2}, \frac{m-1}{2}, m, \frac{m+1}{2}, \frac{m+2}{2}, \dots$ An ihnen voll-

bringt die Schwebungsfunktion ihre größte Dämpfungswirkung. In einem elektronenoptischen Beugungsbild, das wegen des plattigen Habitus des Antigorits nach (001) nur die Reflexe (HK0) enthält, müßten sich hiernach die Reflexintensitäten (abgesehen von den verschiedenen Strukturfaktoren) der reziproken Gitterstäbe (H00), (H 20), (H 40) ... zu denen von (H 10),

(H 30), (H 50) ... wie $M^2 : \frac{1+|p-q|}{1-|p-q|} \cdot M$ verhalten. Wir bekommen damit

ein Kriterium in die Hand, das uns mit Hilfe der Intensitäten der reziproken Gitterstäbe ungeradzahlicher und geradzahlicher K gestattet, unmittelbar die Frage zu entscheiden, ob ein gestörter Antigorit mit simultanen (statistisch gemischten) Überperioden A_m und A_{m+1} vorliegt oder nicht! Von ebenso hoher Bedeutung ist das folgende Ergebnis: Nach (11) ist die mittlere reziproke Überperiode im jetzigen Fall

$$\bar{A}^* = p A_m^* + q A_{m+1}^*$$

und die mittlere Überperiode

$$\bar{A} = p A_m + q A_{m+1},$$

d. h., je nach dem Mengenverhältnis A_m - zu A_{m+1} -Perioden ($= p : q$) liegt die mittlere Überperiode zwischen A_m und A_{m+1} und die mittlere reziproke Überperiode zwischen A_m^* und A_{m+1}^* . Dieses Ergebnis hat insofern einschneidende Bedeutung, als sich zu der diskreten Überperiodenfolge A_m der ungestörten Antigorite (abgesehen von ihrer Verschiebung durch Parameter chemischer Art) nunmehr noch eine kontinuierliche Überperiodenfolge der gestörten Antigorite gesellt, die dadurch zustande kommt, daß innerhalb eines Kristalles mehrere (diskrete) Überperioden gleichzeitig in statistischer Mischung vorliegen. Dieses Ergebnis ist vor allem wichtig für die Zerstreuung der Zweifel an der Existenz der diskreten Überperiodenfolge der ungestörten Antigorite, die sich vom strukturellen Standpunkt geradezu „aufdrängt“. Wir wollen daher als das wichtigste theoretische Ergebnis dieses Abschnitts besonders hervorheben, daß ungestörte Antigoritwellen keine kontinuierliche, sondern nur eine diskrete Überperiodenfolge bilden können. Bei der Entstehung von elektronenoptischen Streifensystemen spielen diese Störungen eine wesentliche Rolle, vor allem im Falle statistisch springender Überperioden, die statistisch springende Streifenabstände zur Folge haben. Letztere können nicht immer eindeutig dem Objekt zugeordnet werden, da es für das Auftreten von Anomalien der Streifenabstände eine Reihe anderer Ursachen gibt.

V. Moiré-Muster in elektronenoptischen Antigoritaufnahmen

1. Zur geometrischen und wellenoptischen Bildentstehung

Nach Entdeckung des Wellenbildes der Materie vollzieht sich in diesem Jahrhundert in vieler Hinsicht für die Röntgen-, Elektronen-, Ionen-, Neutronen-, . . . -Optik dasselbe, was sich im letzten Jahrhundert in der Optik des Sichtbaren vollzogen hat, zwar mit einer Verschiebung auf der Wellenlängenskala um 4 bis 5 Zehnerpotenzen, in großen Zügen aber eine Wiederholung nach Umlauf auf einem sich erweiternden Kreis. Die im Hinblick auf das Gemeinsame, die Welle, gezogenen Analogieschlüsse erfuhren a posteriori ihre Berechtigung durch die zahllosen, wechselseitig glänzenden Erfolge von Theorie und Experiment auf dem Wege in das a priori atomistische Innere der Materie.

Es genügt hierzu ein skizzenhafter Rückblick: Schon frühe ließ sich die Entstehung eines Bildes durch geradlinige Lichtbahnen, die gebrochen werden können (SNELLIUS), erklären, d. h. auf „korpuskulare“ Weise, die zur Jahrhundertwende in der Quantentheorie mündete (MAX PLANCK). Eine völlig neue Perspektive ergab sich erst durch die Entdeckung der Beugungs- und Interferenzerscheinungen des Lichtes (YOUNG, FRESNEL, FRAUNHOFER), die — über das HUYGENSSche Prinzip hinweg — zu einer Neuinterpretation der Optik: Strahlenoptik \rightarrow Wellenoptik führte. In spezieller Hinsicht auf die Entstehung eines Bildes im Gesichtsfeld eines Mikroskopes (was hier im Vordergrund stehen soll) blieb die Erklärung ERNST ABBE vorbehalten. Er erkannte als erster die bei der Bildentstehung zusammenwirkenden „optischen Elemente“. Seine Theorie ist auch heute noch — selbst für die Bilderzeugung in modernen hochauflösenden Elektronenmikroskopen — grundlegend.

Die Grundzüge der ABBESchen [1] Theorie sind folgende:

Das im Gesichtsfeld eines Mikroskopes erscheinende Bild mitsamt seinen Feinzeichnungen ist nichts anderes als das Resultat eines Interferenzvorganges, der durch Superposition sämtlicher vom Objekt herkommenden wirksamen „Strahlenbüschel“ zustande kommt.

Das Bild ein und desselben Objektes fällt ungleich aus, wenn der „Beugungseffekt“ künstlich ungleich gemacht wird (= Störung der „Feinstruktur“). Verschiedene „Strukturen“ liefern bei Ausschaltung des an sie geknüpften „Beugungseffektes“ das gleiche Bild (= „Grobstruktur“ wegen Löschung der „Feinstruktur“).

Kein Mikroskop trennt Teile (oder die Merkmale) einer „Struktur“, wenn diese einander so nahe stehen, daß das Büschel erster Ordnung nicht mehr gleichzeitig mit dem ungebeugten Lichtkegel ins Objektiv eintreten kann (Auflösungsgrenze).

Diese am Lichtmikroskop gewonnenen Sätze über die Bilderzeugung gelten für die Optik aller Wellenlängen mit den im affinen Sinne zugehörigen Objekten. Durch die von ABBE eingeführte numerische Apertur ist die Anzahl der an der „Bildsynthese“ teilnehmenden Ordnungen bestimmt. Je größer diese Zahl ist, um so detaillierter ist das Bild.

Sei D die „Gitterkonstante“ eines periodischen Objektes, λ die Wellenlänge des (monochromatischen) Lichts, n der Brechungsindex und α_m der Beugungswinkel zwischen dem senkrecht einfallenden Strahl und dem Büschel m -ter Ordnung. Dann ist

$$(1a) \quad D \cdot \sin \alpha_m = m \cdot \left(\frac{\lambda}{n} \right).$$

Ist ω der halbe Öffnungswinkel des Objektivs, $\alpha_m \leq \omega$ und $\Omega_n = n \cdot \sin \omega$ die numerische Apertur, so wird die an der Bildsynthese teilnehmende höchste Ordnungszahl

$$(1b) \quad m \leq n \cdot \sin \omega \cdot \frac{D}{\lambda} = \Omega_n \cdot \frac{D}{\lambda}$$

und im Elektronenmikroskop wegen $n = 1$, $\sin \omega \sim \omega$, $\Omega_n = \omega$

$$(1c) \quad m \leq \omega \cdot \frac{D}{\lambda}.$$

Wird nun D so klein, daß außer dem Büschel 0-ter Ordnung kein weiteres ($m = 1, 2, \dots$) ins Objektiv eintreten kann, so wird die Gitterstruktur nicht mehr aufgelöst; es entsteht dann nur eine durch Absorptions- und Dickenunterschiede gezeichnete Fläche in der Ausdehnung des Gitters. Die kleinste noch aufgelöste Gitterkonstante ($m = 1$) wird

$$(2a) \quad D = \frac{\lambda}{\omega}$$

und ihre Reziproke, das (theoretische) Auflösungsvermögen

$$(2b) \quad A = \frac{1}{D} = \frac{\omega}{\lambda}.$$

Hieraus erhellt das Bestreben im letzten Jahrzehnt, elektronenoptische Linsensysteme mit großer Apertur zu entwickeln, die eine Auflösung von wenigen Atomdurchmessern gestatten. Zuvor blieb diese auf größere Linear Dimensionen und daher zumeist auf die „Grobstruktur“ der Objekte beschränkt, soweit im Objekt „von Natur aus“ keine große Gitterkonstante vorlag.

2. Historische Skizze

1951 entdeckten MITSUICHI, NAGASAKI und UYEDA [26] Streifensysteme in elektronenoptischen Aufnahmen von Graphitlamellen, deren Zustandekommen durch Doppelreflexionen an zwei übereinander und zueinander geneigt liegenden Lamellen befriedigend erklärt werden konnte. Der an der zweiten Lamelle reflektierte Strahl, der zuvor an der ersten Lamelle reflektiert wurde, interferiert dabei mit dem Strahl 0-ter Ordnung. RANG [32] fand 1953 „Ferninterferenzen von Elektronenwellen“ beim Durchtritt eines Elektronenstrahles durch zwei räumlich getrennte Teile eines deformierten Einkristalles und erklärte sie durch Interferenz der dabei entstehenden kohärenten Teilstrahlen. 1951, 1953 interpretierte SEKİ [34] die im Sericite gefundenen elektronenoptischen Streifensysteme durch Doppelreflexion an zwei verdreht übereinander liegenden Sericitlamellen (Rotations-Moirés).

Parallel-Moirés fanden 1957 PASHLEY, MENTER und BASSETT [30] an zwei parallel übereinander liegenden Kristallen mit verschiedenen (aber ähnlichen) Gitterkonstanten, es gelang dabei auch die Abbildung von Stufenversetzungen, die als „Halblinien“ im Moiré erscheinen. Ebenfalls Stufenversetzungen wiesen 1957 HASHIMOTO und UYEDA [14] in Rotations-Moirés von zwei verdreht übereinander liegenden CuS-Kristallen nach, von denen nur der eine eine Stufenversetzung enthielt. Über den Zusammenhang zwischen Moiré-Mustern und zusätzlichen Interferenzpunkten in der bildseitigen Brennebene des Objektivs berichteten 1959 auch RANG und POPPA [33], die in dünnen Goldfolien „Ferninterferenzen“ von weit auseinander liegenden Streuzentren beobachteten. Die eng zusammen liegenden Zusatzpunkte erzeugen das Bild eines periodischen Objektes mit großer Gitterkonstante, das Moiré-Muster. In einem zusammenfassenden Bericht über Moiré-Muster-Beobachtungen beschreiben 1958 BASSETT, MENTER und PASHLEY [3] auch Methoden zur Sichtbarmachung von Kristallbaufehlern und weisen darauf hin, daß die Extra-Halblinien in Moiré-Mustern nicht immer auf Stufenversetzungen schließen lassen, ferner beobachteten sie die Bewegung von Versetzungslinien. Auf eine Anomalie der Streifenabstände im Moiré mancher Gitter verweisen 1959 HASHIMOTO und YOTSUMOTO [15], sie erklären dieselben auf der Basis der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung „in terms of a bending or a thickening of a crystal“. Auf diese Erscheinung weisen 1959 auch COWLEY und MOODIE [8] hin.

Die elektronenoptische Auflösung von Kristallgittern gelang erstmalig mit dem Siemens-Elmiskop I durch MENTER [25] 1956 und NEIDER [28] 1957, letzterem u. a. auch von der Röllchenstruktur des Chrysotils. Einen zusammenfassenden Bericht über die elektronenoptischen Methoden bei hochauflösenden Elektronenmikroskopen gibt 1958 MENTER [25].

Auch im Antigorit, zu dem es wegen seiner „von Natur aus“ großen Überperiode A keines hochauflösenden Elektronenmikroskopes bedurfte, konnten 1957 durch eigene (nicht veröffentlichte) Untersuchungen Moiré-Muster nachgewiesen werden (davon später). BRINDLEY, COMER, UYEDA und ZUSSMAN [5] fanden 1958 Streifensysteme in elektronenoptischen Aufnahmen des Antigorits von Yu Yen Stone und brachten ihre Herkunft mit der Überperiode, die sich mit dem Streifenabstand als „gleich“ erwies, in Zusammenhang. CHAPMAN und ZUSSMAN [6] verfolgten diesen Zusammenhang auch an einigen anderen Antigoriten.

3. Zur Entstehung von Moiré-Mustern

Um die besonderen Ausdrucksformen in Moiré-Mustern von gewellten und gekrümmten Strukturen gegenüber denjenigen von ungekrümmten (also ebenen) Strukturen hervorheben zu können, stellen wir einige wesentliche Merkmale der letzteren voran.

a) Parallel-Moirés durch Doppelreflexion

Für einen Kristall mit der Gitterkonstanten d lautet im Falle kleiner Beugungswinkel das BRAGGSche Gesetz (in erster Ordnung)

$$(3a) \quad 2d \sin \vartheta = \frac{\lambda}{n}$$

Soll ein in Richtung 2ϑ abgebeugter Strahl an der Bilderzeugung teilnehmen, so muß nach (1) und (2)

$$(3b) \quad 2\vartheta = \frac{\lambda}{d} < \omega$$

sein. Da die wirksame Apertur ω im Elektronenmikroskop sehr klein ist, muß λ entsprechend klein und d noch so groß sein, daß (3b) erfüllt ist.

Liegt d unterhalb der Auflösungsgrenze, $\frac{\lambda}{d} > \omega$, so ist eine Direktabbildung

des Gitters nicht möglich. Es besteht aber dann die Möglichkeit einer indirekten Gitterabbildung durch Doppelreflexion. Werde eine Elektronenwelle zuerst in einem Kristall mit der Gitterkonstanten d_1 und der abgebeugte Strahl anschließend durch einen parallel darüber liegenden Kristall mit gleicher Orientierung, aber mit der Gitterkonstanten d_2 , in Richtung des Primärstrahles zurückgebeugt, so entsteht außer den Einfach-Beugungsbildern beider Kristalle jenes durch Doppelbeugung (Abb. 42). Nach (3a) wird hier

$$2\vartheta_2 - 2\vartheta_1 = \lambda \left(\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1} \right)$$

oder mit $2\vartheta_2 - 2\vartheta_1 = \Delta\vartheta$ und

$$(4a) \quad D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2}$$

$$(4b) \quad 2\Delta\vartheta = \frac{\lambda}{D} \quad (= \alpha \text{ von Gl. (1a)}).$$

Die gleiche Form dieser Beziehung mit der von (3b) berechtigt zur Deutung von D als Moiré-, „Gitterkonstante“ und zur Definition von D/d als Moiré-, „Vergrößerung“. Da $d_2 \sim d_1 = d$ ist, wird $D \gg d$; analog zu (3b) erscheint dann D im Parallel-Moiré, wenn

$$(5) \quad \frac{\lambda}{D} < \omega < \frac{\lambda}{d},$$

während d nach dieser Ungleichung nicht aufgelöst wird. Die Berechnung der Moiré-Periode, die durch zwei geneigt übereinander liegende Kriställchen mit gleicher Gitterkonstante zustande kommt, verläuft mutatis mutandis genauso.

b) Rotations-Moirés durch Doppelreflexion

Ähnlich berechnet sich D für Rotations-Moirés (Abb. 42b). Die Schnittpunkte der dort übereinander liegenden Strichgitter definieren ein neues Gitter (Übergitter) mit den Perioden $D_1' = d_1/\sin \delta$ und $d_1' = d_1/\cos \delta$. Der senkrechte Abstand D zwischen den weit entfernt liegenden neuen Gittergeraden wird

$$(6a) \quad D_1 = D_1' \cos \frac{\delta}{2} = \frac{d_1}{2 \sin \frac{\delta}{2}}$$

oder für $\delta/2 \ll 1$

$$(6b) \quad D_1 = \frac{d_1}{\delta}.$$

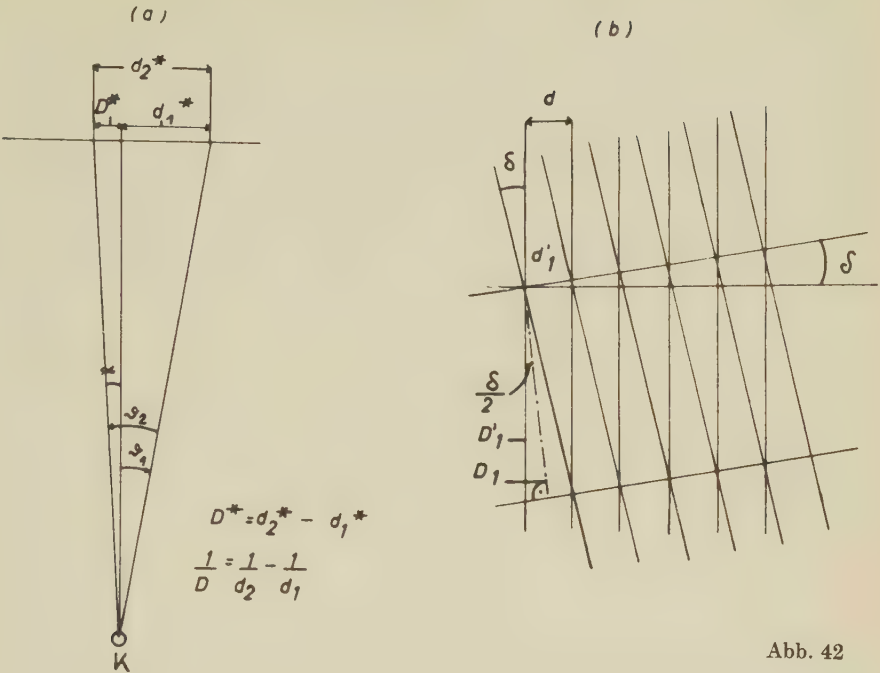


Abb. 42

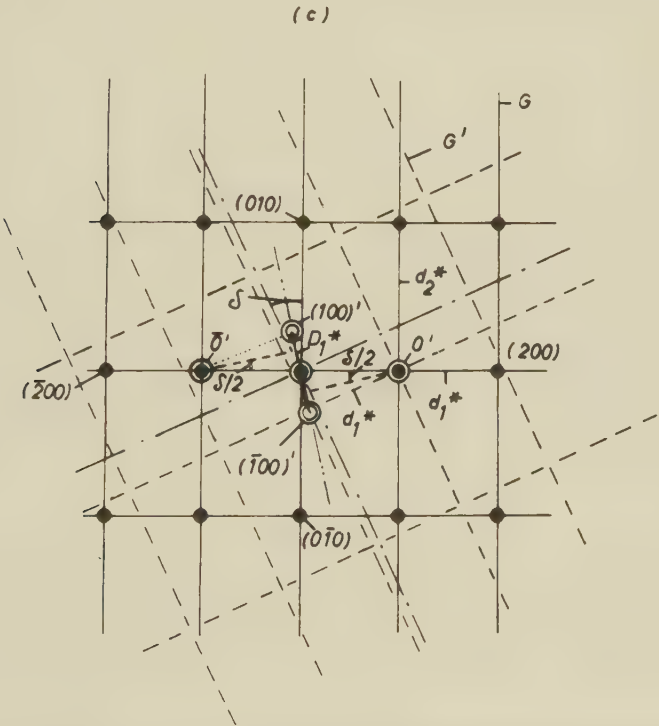


Abb. 42. Doppelreflexion und Moiré-Muster
 a) zur Entstehung der Parallel-Moirés,
 b) zur Entstehung der Rotations-Moirés,
 c) zur Ableitung der Rotations-Moirés mit dem reziproken Gitter
 (diejenige für die Parallel-Moirés ist darin enthalten).

c) Interpretation der Moiré-Muster mit dem reziproken Gitter

Dieses Resultat muß auch aus dem Blickwinkel des reziproken Gitters heraus folgen. Abb. 42c zeigt zwei übereinander liegende, um den Winkel δ verdrehte, reziproke Gitter G und G' mit den Nullpunkten 0 und $0'$. In 0 tritt die primäre Elektronenwelle aus, die zum rechtsseitigen reziproken Gitterpunkt (100) abgelenkt wird. Diese abgelenkte Welle ist für das G' -Gitter Primärstrahl, so daß $0'$ zum Nullpunkt von G' wird. Von da aus wird sie (in dem uns speziell interessierenden Fall) in die Umgebung des Primärstrahles 0 nach $(100)'$ gebeugt; das Entsprechende geschieht bei $(100) = 0'$. Der Abstand zwischen $(100)'$ und 0 wird

$$(6c) \quad D_1^* = 2 d_1^* \sin \delta/2$$

oder

$$D_1 = \frac{d_1}{2 \sin \delta/2}$$

in Übereinstimmung mit (6a). Für die zweite reziproke Gitterrichtung (010) folgt analog

$$(6d) \quad D_2^* = 2 d_2^* \sin \delta/2$$

oder

$$(6e) \quad D_2 = \frac{d_2}{2 \sin \delta/2}.$$

Dieselben Schlüsse wie bei (3b) führen, wenn sowohl D_1 als auch D_2 aufgelöst würden, zu einem mosaikähnlichen Moiré. Im anderen Fall, wenn nur D_1 aufgelöst wird, gilt

$$(7) \quad \frac{\lambda}{D_1} < \omega < \frac{\lambda}{D_2}.$$

Diese Ungleichung ist zugleich Bedingungsgleichung für das Zustandekommen von Streifen-Moirés mit dem Streifenabstand D_1 .

d) Bestimmung von Gitterkonstanten aus Streifen-Moirés

Unter Umständen gelingt es, aus den Streifenabständen die Gitterkonstante d zu bestimmen, nämlich dann, wenn sich der Verdrehungswinkel beider Kristalle z. B. aus Spaltrissen oder Kanten ablesen läßt oder, im speziellen Fall von Rotations-Moirés, wenn mindestens zwei Streifensysteme mit den Streifenabständen D' und D'' vorliegen, die miteinander den Winkel ε einschließen. Dies kann eintreten, wenn zwei nebeneinander liegende Kristallplättchen mit verschiedenem Drehwinkel über einem dritten Plättchen liegen. Aus Abb. 43 folgen analog zu (6a) die beiden Gleichungen

$$(8a) \quad D' = \frac{d}{2 \sin \frac{\alpha'}{2}} \quad D'' = \frac{d}{2 \sin \frac{\alpha''}{2}}$$

und daraus wegen $\varepsilon = \frac{1}{2}(\alpha'' - \alpha')$

$$D' \cdot \sin \frac{\alpha'}{2} = D'' \sin \left(\varepsilon + \frac{\alpha'}{2} \right).$$

Somit ist α' aus

$$(8b) \quad \operatorname{tg} \frac{\alpha'}{2} = \frac{\sin \varepsilon}{(D'/D'') - \cos \varepsilon}$$

bei Messung von D' , D'' und ε bestimmbar. Einsetzen von α' in (8a) und Auflösung nach d liefert die gesuchte Gitterkonstante und zugleich, wie aus Abb. 43 hervorgeht, deren Richtung.

e) Andere Möglichkeiten

Können die oben beschriebenen Parallel-Moirés auch auf andere Weise (also nicht durch Doppelreflexion) zustande kommen? Wir betrachten dazu Abb. 44a, in der zwei Kristalle mit den Gitterkonstanten d_1 (obere

Abb. 43: Zur Berechnung der Gitterkonstanten d aus den unterschiedlichen Streifenabständen, D' und D'' , zweier verdreht zueinander liegenden Streifensysteme von Rotations-Moirés.

Abb. 44: Eine andere Deutung von Parallel-Moirés:

- Kohärentes Kristallstück aus zwei Hälften mit den Gitterkonstanten d_1 und $d_2 = d_1 \cdot \frac{n+1}{n}$, die zusammen die „Überperiode“ $D = n \cdot d_2$ bilden (hier ist $n = 4$). Da das Verhältnis $d_1 : d_2$ einfach rational ist, ist „in step“-Stellung nach n Schritten gewährleistet.
- Kohärente Einlagerung (mit der Gitterkonstanten d_1) in die Matrix mit der Gitterkonstanten d_2 , innere „in step“-Stellung aus demselben Grunde wie bei a).
- Schematisches Beugungsbild von a); ein Term der gebeugten Intensität von b) aus der Umgebung der Einlagerung ist von ähnlicher Art; denkt man sich nämlich die Einlagerung $E(d_1)$ aus dem Kristallblock herausgenommen und die dabei entstehende Lücke mit Bausteinen der Matrix (d_2), d. h. durch die „Einlagerung“ $E(d_2)$ wieder aufgefüllt, so läßt sich der Kristallblock von b) schematisch durch den Ausdruck $M(d_2) + \{E(d_1) - E(d_2)\}$ beschreiben, wobei $M(d_2)$ der nur aus Matrix-Bausteinen bestehende Kristallblock ist. Die FOURIER-Transformierte des in der geschweiften Klammer stehenden Differenzgliedes liefert nach Multiplikation mit der Matrix-Amplitude den in Rede stehenden Intensitätsanteil (Bedingung: kohärente Phasenaddition!).

Abb. 45: Zur Abhängigkeit der elektronenoptischen Streifensysteme des Antigorits von der Konstellation der durchstrahlten Kristallplättchen bezüglich der EWALDSchen Ausbreitungskugel.

Abb. 48: a) Zur FOURIER-Synthese der Moiré-Streifen $q'(X)$ und $q''(X)$ nach Gl. (15b) und (15c).

- Zur Umweganregung von (100) über (17 0 0) und (16 0 0). Dargestellt ist die Schwebungsfunktion S^2 mit

$$S = F_{000} + 2(F_{1600} \cdot \cos 2\pi \cdot 16X + F_{1700} \cdot \cos 2\pi \cdot 17X).$$

Mit den F-Werten aus Tab. 9 findet man

$$S = 2290 + 160 \cdot \cos 2\pi \cdot 16X - 1080 \cdot \sin 2\pi \cdot 16,5X \cdot \sin \pi X.$$

Das zweite Glied wurde bei der Berechnung vernachlässigt (dies entspricht dem Fall, wo $|F_{1600}|$ genauso groß wie $|F_{1700}|$ ist).

- $E_o - E_u$ = absolute Differenz der oberen und unteren Enveloppe von b), $(E_o - \bar{E}) - (\bar{E} - E_u)$ = Differenz der oberen und unteren Amplitude von S^2 als Maß für den Kontrast der Moiré-Streifen des Antigorits.

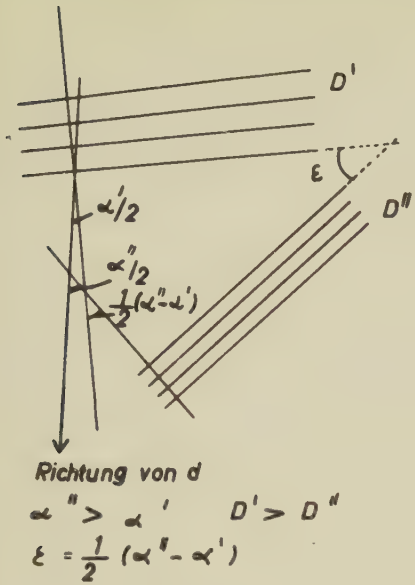


Abb. 43

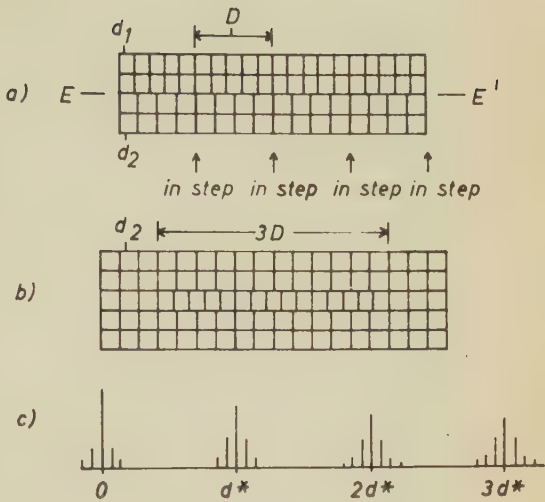


Abb. 44

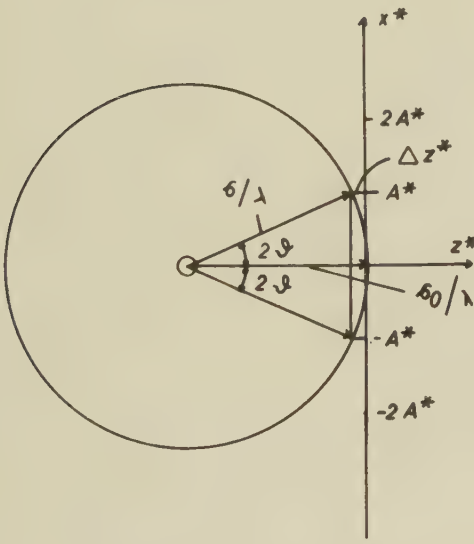


Abb. 45

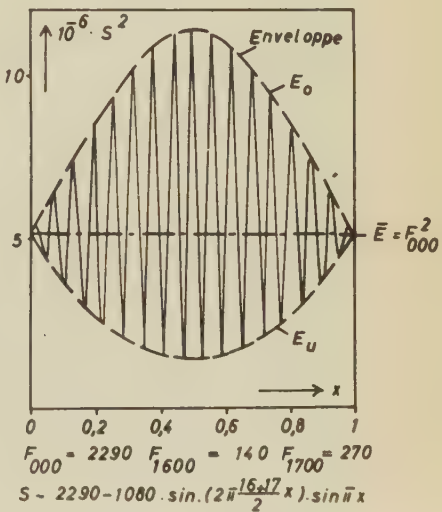


Abb. 48b

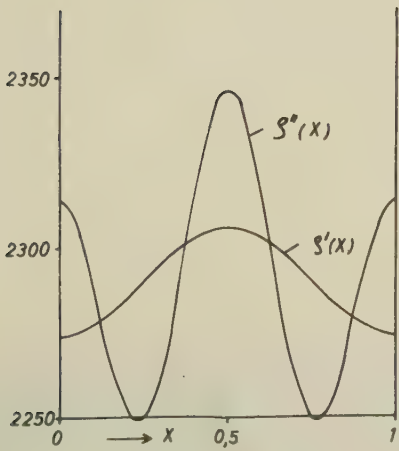


Abb. 48a

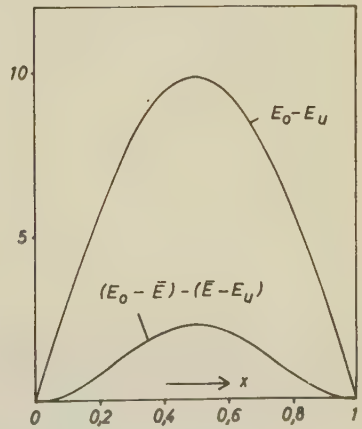


Abb. 48c

Hälfte) und d_2 (untere Hälfte) übereinander liegen. Jeder Kristall für sich würde „sein“ Beugungsbild mit den reziproken Gitterkonstanten d_1^* und d_2^* erzeugen. Faßt man jedoch beide „Hälften“ als ein kohärentes „Ganzes“ auf, so stellt man fest, daß — speziell hier — 5 d_1 -Perioden und 4 d_2 -Perioden dieselbe Länge D aufbauen. Jeweils nach Durchlaufen dieser Länge befinden sich die Bausteine beider „Hälften“ miteinander „in-step“, so daß D für das Ganze als Überperiode fungiert. Zur Verallgemeinerung sei $m_1 d_1 = m_2 d_2 = D$ und $m_2 = m_1 - 1$, $d_2 = d_1 (1 + \varepsilon)$, daraus folgt

$$(9) \quad m_1 = \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon} \quad D = \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon} d_1 = \frac{d_2}{\varepsilon}.$$

Setzen wir in der durch Doppelreflexion zustandekommenden Überperiode D von Gl. (4a) ebenfalls $d_2 = d_1 (1 + \varepsilon)$, so geht (4a) direkt in Gl. (9) über. Es muß also keineswegs Doppelreflexion vorliegen, wenn im Interferenzbild die reziproke Überperiode $D^* = 1/D$ bzw. im Parallel-Moiré-Muster der Streifenabstand D erscheint, sondern es kann auch — und dies gilt vor allem für sehr dünne Kristalle mit dem Aufbau nach Abb. 44a — auf demselben Wege, der zu Gl. (9) führte, eine Überperiode entstehen, sobald beide Kristall-„Hälften“ ein kohärentes „Ganzes“ bilden. Es bedarf bei Betrachtung der Abb. 44a keiner großen Kommentare, daß die Ebene $E-E'$ als Verwachsungsebene zwischen zwei Kristallen mit ähnlicher Gitterkonstante dieselbe Bedeutung hat wie die Oberfläche eines Kristalls mit epitaktischen Aufwachsungen und wie das Studium von Moiré-Mustern auch für die Probleme der Epitaxie bedeutsam werden kann.

Abb. 44b zeigt den Querschnitt durch einen Kristall mit der Gitterkonstanten d_2 , in dem ein Streifen der Länge $3D$ mit der Gitterkonstanten d_1 kohärent eingelagert ist, wie es z. B. bei inneren Ausscheidungen in Form von GUINIER-PRESTON-Zonen der Fall ist. Die Kohärenz des Streifens mit seiner Matrix führt genau wie zuvor zu der Überperiode von Gl. (9), wobei natürlich wegen des größeren Volumenanteiles der Matrix die Überperiode des Teilvolumens im Interferenzbild nur schwach betont ist. Aus demselben Grunde sind auch im Moiré-Muster nur schwach getönte Streifen zu erwarten. Da die Matrix jedoch in der Umgebung der inneren Ausscheidungen im allgemeinen selbst stark verspannt ist und diese Spannungen erst in größeren Abständen von der inneren Ausscheidung ganz ausklingen, ist die Matrix ihrerseits mit einem großen Kollektiv von Atomen, die aus ihren Ideallagen herausgelenkt sind, an der Bildung des Moiré-Bildes beteiligt. Infolgedessen entsteht das Moiré-Muster in Wirklichkeit durch Superposition beider Effekte, und es wird von Fall zu Fall verschieden sein, welcher von beiden der dominierende ist. Im Idealfall von Abb. 44b hat die Ähnlichkeit von d_1 und d_2 zur Folge, daß das Interferenzbild einen schwebungsähnlichen Verlauf nimmt, wobei die der reziproken Überperiode $D^* = 1/D$ entsprechenden (Übergitter-)Reflexe — ähnlich wie beim Antigorit — in Form von Reflexgruppen mit dem Schwerpunkt bei ganzzahligen Vielfachen von $d^* \sim \frac{1}{2} (d_1^* + d_2^*)$ auftreten, von wo aus ihre Intensitäten nach beiden Seiten hin abfallen (Abb. 44c). Für die Bildung der Moiré-Streifen mit den Streifenabständen D kommen nur die in der Umgebung des Nullpunktes gelegenen Übergitterreflexe in Frage (soweit die Perioden d_1 und d_2 nicht

selbst aufgelöst werden). Ein Blick auf Abb. 44a und 44b zeigt auch, gemäß der letzten Ausführungen, in welcher Richtung die Ausdrucksformen von Versetzungen im Parallel-Moiré-Muster zu suchen sind; denn diese Abbildungen stellen zugleich stark schematisierte (von Netzebenenverkrümmungen befreite) Versetzungen dar, hier speziell — analog zu der überperiodischen „Versetzungswelle“ des Antigorits (III. Kap.) — mit „in step“-Charakter, d. h. mit überperiodischer Wiederholung.

f) Spezielle Verhältnisse beim Antigorit

Zur Auflösung der großen Überperioden der Antigorite bedarf es, wie schon bemerkt, keines hochauflösenden Elektronenmikroskops. Die Auflösungsgrenze \bar{d} ist durch die Beziehung

$$\bar{d} \cong \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt[4]{i/\lambda}$$

gegeben (i dingseitige Brennweite = wenige mm) und beträgt bei heutigen Elektronenmikroskopen etwa 100λ (im Gegensatz zur Lichtoptik, wo die Grenzauflösung $\bar{d} \sim \lambda$ ist). Diese theoretische Grenzauflösung wird durch systematische Fehler (Verzeichnung, Bildwölbung, Astigmatismus, Koma, sphärische Abweichung) noch nicht erreicht. In gleicher Weise auflösungsvermindernd wirkt die nicht vermeidbare Polychromasie, die durch unelastische Streuung der Elektronen im Objekt hervorgerufen wird. Einige Zahlenbeispiele für den Zusammenhang zwischen Grenzauflösung \bar{d} und Apertur ω von 80-kV-Elektronen sind Tab. 8 zu entnehmen. Man sieht, daß die kürzesten (in Kap. II angeführten) Antigoritwellen noch oberhalb der erreichten Grenzauflösung liegen. Auch die d -Werte für kleine H des A_{17} -Antigorits liegen durchweg oberhalb der Grenzauflösung, so daß die Strukturamplituden dieser Ordnungen an der „Fourier-Synthese“ der Moiré-Streifen teilnehmen können. Die d -Werte der höheren Ordnungen ($H \geq 15$) liegen dagegen unterhalb der Grenzauflösung. Wie man aus Tab. 9 ersieht, sind aber auch die Strukturamplituden der unteren Ordnung sehr klein, so daß erst für „dickere“ Einkristalle Moiré-Streifen beobachtet werden sollten, wiewohl zunehmende Kristalldicke eine exponentielle Abnahme der Zahl der elastisch gestreuten Elektronen bedingt. Hinzu kommt die Tatsache, daß auch unter den unteren Ordnungen nicht jeder Reflex mit dem gleichen Gewicht an der Moiré-Bilderzeugung teilnehmen kann. Es kommt dabei auf die relative Lage der reziproken Gitterpunkte zur EWALDSchen Ausbreitungskugel an, vor allem dann, wenn der Kristall nicht senkrecht durchstrahlt wird (Abb. 8). Maßgebend für das Gewicht ist, obwohl die EWALDSche Ausbreitungskugel wegen der kleinen Elektronen-Wellenlänge einen großen Radius hat, auch bei senkrechter Durchstrahlung (\parallel Schichtperiode C) die Ausdehnung der Reflexe parallel C^* . Die Länge Δz^* in der übertriebenen Darstellung von Abb. 45 muß dabei kleiner sein als die halbe Reflexbreite. Dies läuft also auf die Frage hinaus, inwieweit die dritte LAUE-Bedingung noch gültig sein darf. Verlangen wir, daß die Intensität des Reflexes auf der EWALDSchen Ausbreitungskugel noch halbe Maximalhöhe hat, so ist Δz^*

mit der halben Halbwertsbreite zu identifizieren, für die wir aus Abb. 41 den Wert $C^*/2 M$ entnehmen. Zusammen mit Abb. 45 folgt dann

$$(10a) \quad \Delta z^* = \frac{1}{\lambda} (1 - \cos 2 \vartheta_{H00}) = C^*/2 M$$

oder wegen

$$(10b) \quad \begin{aligned} 2 \vartheta_{H00} &= \lambda H A^* = \lambda H/A \sin \beta \ll 1 \\ \frac{C^*}{2 M} &= \frac{1}{2 \lambda} (2 \vartheta_{H00})^2 = \frac{\lambda}{2 A^2 \sin^2 \beta} \cdot H^2. \end{aligned}$$

Daraus folgt weiter für die maximale kohärent streuende Plättchendicke (mit $C^* = 1/C \cdot \sin \beta$)

$$(10c) \quad T_{\text{koh}} = M C = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{A}{H} \right)^2$$

(worin $\sin \beta = \sin 91,6^\circ \sim 1$ gesetzt ist). Bis zu dieser Dicke bestehen für die dritte LAUE-Bedingung (bei der jeweiligen Ordnung H) keine wesentlichen Einschränkungen [45]. Bei einem Antigorit mit der Überperiode $A \sim 40 \text{ \AA}$ ergibt sich nach (10c) $T_{\text{koh}} = 4 \cdot 10^4 \text{ \AA} = 4 \mu$ bzw. $10^4 \text{ \AA} = 1 \mu$ für $H = 1$ bzw. 2. Bei einer Überperiode $A \sim 20 \text{ \AA}$ lauten die entsprechenden Werte $T_{\text{koh}} = 10^4 \text{ \AA} = 1 \mu$ bzw. $2,5 \cdot 10^3 \text{ \AA} = \frac{1}{4} \mu$. Die maximal durchstrahlbaren Dicken ($\sim 1 \mu$) werden also teilweise schon überschritten. Nach röntgenographischen Linienbreiten-Messungen liegen jedoch die kohärent streuenden Plättchendicken in der Größenordnung von einigen 10^2 \AA , so daß für die dritte LAUE-Bedingung — auch bei kurzwelligeren Antigoriten — keine Einschränkungen bestehen, sobald man sich nur für die Auflösung der Überperiode im Moiré-Muster interessiert. Trotzdem beeinflussen die verschiedenen Konstellationen des Kristallplättchens zur EWALDSchen Ausbreitungskugel den Kontrast, die Lage und in geringem Maße auch die Abstände der Streifen. Dies versteht sich daraus, daß die an der Bilderzeugung teilnehmenden Strukturamplituden in Abhängigkeit von der Ordnung H zusätzliche, durch die jeweilige geometrische Stellung des Kristallplättchens bedingte (komplexe) Phasenfaktoren erhalten. Wenn außer der 0-ten und 1-ten Ordnung auch noch die 2-te Ordnung beteiligt ist (s. unten), können die Gewichtsverhältnisse untereinander nicht unerhebliche Folgen für das Bild haben.

Die hinter einem durchstrahlten Objekt herrschende Strahlungsintensität (ohne Beugungseffekt) und damit auch der Bildkontrast wird dirigiert durch den Schwächungskoeffizienten $\mu = \mu(\lambda)$, die Dicke T des Objektes und Dichte-Schwankungen im Objekt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu T}$$

Die Dichte-Schwankungen können wir in μ einbeziehen, indem wir μ ortsabhängig machen, $\mu = \mu(x)$, und mit der Überperiode schwanken lassen: $\mu(x) = \mu(x + A)$. In einfachster Form wäre dann

$$(11a) \quad \mu(x) = \mu_0 + \Delta \mu \cdot \cos 2\pi x/A$$

und

$$(11b) \quad I = I(x) = I_0 e^{-\mu_0 \left(1 + \frac{\Delta \mu}{\mu_0} \cdot \cos 2\pi \cdot x/A \right) T}$$

mit denselben periodischen Schwankungen (Periode A), wie es bei Streifen-Moirés beobachtet wird. Ein Blick auf die Antigoritwelle von Abb. 1 zeigt nun, daß die Dichteunterschiede (und damit auch $\Delta \mu$ zwischen Scheitel und Wendepunkt der Welle äußerst gering sind, so daß Kontrastunterschiede dadurch kaum entstehen könnten. Wenngleich solche zustande kommen würden, so hätten sie nicht die Überperiode A , sondern $A/2$, da die Wendepunktabstände $A/2$ betragen — im Exponenten von (11b) müßte dementsprechend $\cos \pi \cdot x/A$ statt $\cos 2\pi \cdot x/A$ stehen. Kämen die Moiré-Streifen auf diesem Wege zustande, so entspräche also der Streifenabstand nur der halben Überperiode, im Gegensatz zur Beobachtung.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man durch die folgende (ebenfalls korpuskulare) Beschreibung: Die Antigoritwelle mit den Schichten $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$ und $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3)^{3+}$ läßt sich als gewellte elektrische Doppelschicht auffassen (Abb. 46). Dann bewirkt die Komponente K_x der Kraft $\mathbf{K} = -e \cdot \mathbf{E}$ ($-e$ = Elementarladung) der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} auf die durchtretenden Elektronen eine Verschiebung der letzteren in Richtung der Wendepunkte. Während des Durchganges durch den Kristall fände also eine Bündelung der Elektronen an den Wendepunkten der Welle statt, was wiederum zu Streifenabständen mit der halben Überperiode führen würde. Trotzdem sind beide Halbwellen, wie man an den entgegengesetzten Richtungen von \mathbf{E} erkennt, elektrostatisch nicht gleichwertig.

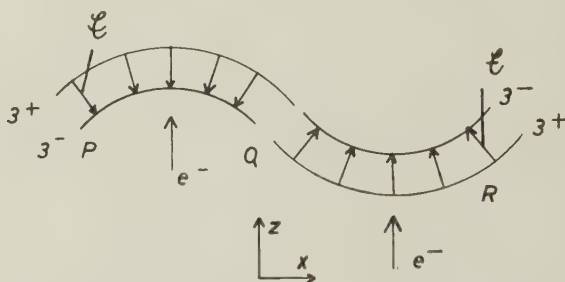


Abb. 46: Antigoritwelle als gewellte elektrische Doppelschicht $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$ — $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3)^{3+}$

\mathbf{E} = elektrische Feldstärke der Doppelschicht, e^- = Elektron.

Zur Hinzunahme des Beugungseffektes im Sinne ABBES betrachten wir der Einfachheit halber einen in Richtung der Überperiode A unendlich ausgedehnten Kristall und von diesem nur die durch eine Punktfunktion

$$(12a) \quad p(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x = j \cdot A \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad j = 0, 1, \dots$$

definierten Gittereckpunkte. Die Fourier-Transformierte von p

$$(12b) \quad \mathcal{F}(p) = P(x^*) = \begin{cases} \infty & \text{für } x^* = H \cdot A^* \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad H = 0, 1, \dots$$

definiert dann das reziproke Gitter, das im Falle der elektronenoptischen Abbildung (wie beim Lichtmikroskop) in der bildseitigen Brennebene des

Objektivs entsteht (Abb. 47). Für die Normierung von p und P gilt dasselbe wie bei den Gleichungen (2) von Kap. IV. Wegen der Aperturbegrenzung entsteht jedoch nicht das gesamte reziproke Gitter, sondern entsprechend den vom Objektiv erfaßten Strahlenbüscheln mit den Ordnungen $H < \bar{H}$ nur ein Ausschnitt in der Umgebung des Primärfleckes (P_0^* von Abb. 47).

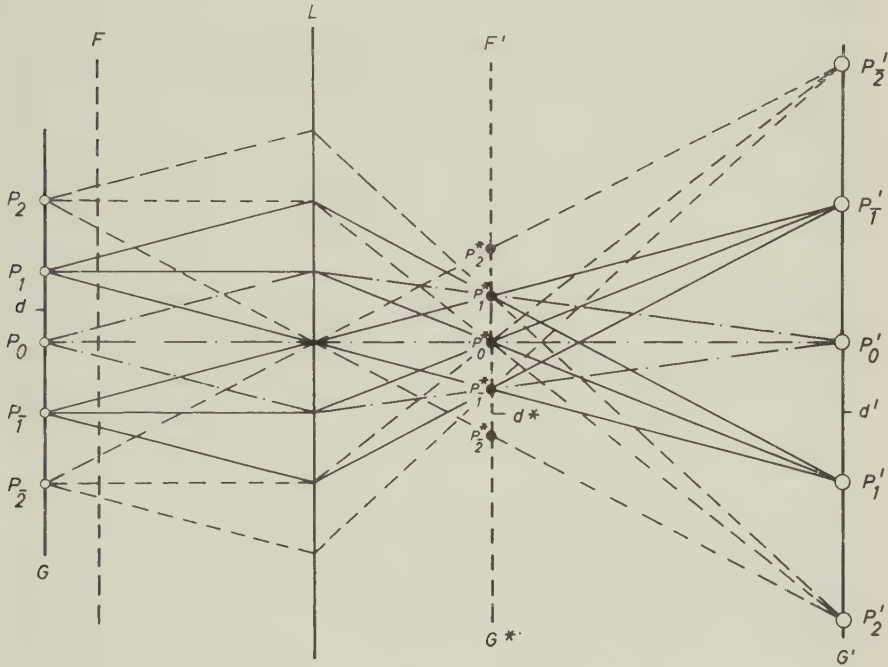


Abb. 47: Zu ABBES Theorie der Bildentstehung.

F und F' = dingseitige und bildseitige Brennebene der Objektiv-Linse L ; G = Gitter^r, G' = Bild des Gitters; G^* = reziprokes Gitter in der bildseitigen Brennebene F' des Objektivs; P_1 = kreuzgitterähnlich angeordnete (punktförmige) Öffnungen in G , P_1' = ihr wirkliches Bild und P_n^* = ihr „reziprokes Bild“ (n = Ordnungszahl). Alle optischen Wege z. B. von P_1 über die Linse nach P_1^* sind gleich, so daß sich die bei P_1^* phasengleich ankommenden Wellenzüge addieren. Die „reziproken Bilder“ P_n^* können als Lichtquellen aufgefaßt werden, wobei eine jede der durch (12b) gegebenen Amplitude proportional ist, soweit die Öffnungen P_1 punktförmig sind: $P_n^* = P(x_n^*)$. Im anderen Fall müßte die Gestalt der Öffnungen P_1 berücksichtigt und $P(x_n^*)$ mit der FOURIER-Transformierten $\mathfrak{F}(f) = F(x_n^*)$ multipliziert werden. Dadurch sind die Phasen der P_n^* festgelegt. Man kann somit das Bild G' als durch das wechselweise Zusammenwirken der „reziproken Lichtquellen“ P_n^* entstanden denken. Sind neben P_0^* auch noch P_1^* und P_1^* , wegen der Aperturbegrenzung aber keine weiteren P_n^* wirksam, so entsteht auf dem Bild G' ein cos-förmiges, durch Interferenz bedingtes Moiré-Streifensystem P_1' . Für den Streifenkontrast sind elektronenoptische LORENTZ-Faktoren zu berücksichtigen (s. Text). Wesentlich ist, daß an der Erzeugung der P_n^* alle P_1 des durchstrahlten Kristalles teilnehmen, an der Bildung des Streifensystems aber nur einige P_n^* teilnehmen können (vgl. hierzu Gl. (14) und die dort gezogenen Schlüsse, vor allem auch im Hinblick auf die Möglichkeit einer Bildung von Scheinstrukturen).

Wir können die Auslöschung des übrigen Teiles durch eine Gestaltfunktion

$$(13a) \quad \bar{G}(x^*) = \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \text{ für } -\frac{1}{2} \bar{H} A^* \leq x^* \leq \frac{1}{2} \bar{H} A^* \right\}$$

beschreiben, so daß der wirksame reziproke Gitterausschnitt durch

$$(13b) \quad P_w(x^*) = P(x^*) \bar{G}(x^*)$$

gegeben ist. Die Fourier-Inverstransformierte (Zeichen \mathcal{F}^{-1}) hiervon liefert dann nicht mehr die zuvor scharf definierte Gitterpunktfunktion p , sondern ein verwaschenes Abbild von ihr. Auf dem Wege über die Faltungstheoreme erhält man statt p

$$(14a) \quad \mathcal{F}^{-1}(P_w) = p_w = \mathcal{F}^{-1}(P \bar{G}) = \widehat{p \bar{g}}(x)$$

mit

$$(14b) \quad \bar{g}(x) = \mathcal{F}^{-1}(\bar{G}) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i X X^*} \bar{G}(X^*) dX^* = \frac{\sin \bar{H} \pi X}{\pi X}$$

(worin wir wie früher $x = X \cdot A$ und $x^* = X^* \cdot A^*$ gesetzt haben). Die Faltung von p mit \bar{g} liefert schließlich im Hinblick auf (12a)

$$(14c) \quad p_w(X) = \widehat{p \bar{g}}(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(X') \bar{g}(X - X') dX'$$

oder bei Einsetzen von (14c)

$$(14d) \quad p_w(X) = \sum_j \bar{g}(X - j) = \sum_j \frac{\sin \bar{H} \pi (X - j)}{\pi (X - j)} = \frac{\sin \bar{H} \pi X}{\sin \pi X}$$

eine Funktion also, die nicht mehr wie $p(X)$ nur bei ganzzahligen X von maßgebendem Gewicht ist, sondern außer einer Verschmierung der Gitterpunkte noch Nebenmaxima bei $X = \frac{3}{2} \bar{H}, \frac{5}{2} \bar{H}, \dots$ aufweist, die je nach Maßgabe von \bar{H} Bedeutung erlangen können — um so mehr, je kleiner H ist. So wird z. B. für $H = 3$ (dies entspricht gemäß (13a) einem reziproken Gitterausschnitt mit den Ordnungen $H = -1, 0, +1$) in $p_w(X)$ bei $X = \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \dots$, also jeweils in der Mitte zwischen zwei Gittereckpunkten (mit dem Gewicht $p_w(0) = 3$), ein weiterer „Gitterpunkt“ (mit dem Gewicht $p_w(\frac{1}{2}) = 1$) vorgetäuscht, der in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Es handelt sich hier um dasselbe Phänomen wie bei den Abbrucheffekten in der Kristallstrukturanalyse, durch welche die Elektronendichte sowohl in der Nähe der Atomkerne als auch in Kernferne (wo der Informationsbereich für die chemische Bindung liegt) modifiziert wird. Auch bei der Analyse von Moiré-Strukturen hat also gegenüber solchen Scheinstrukturen gebührende Vorsicht zu walten, in gleichem Maße auch bei der Deutung von elektronenoptisch direkt abgebildeten „Kristallgittern“.

Durch (12a) haben wir nur die Gittereckpunkte zum Gegenstand unserer Betrachtungen gemacht. Die Auffüllung des Gitters mit Atomen verlangte noch eine weitere Faltung mit der Elektronendichte $\varrho_0(x)$ einer Elementarzelle: $\varrho(x) = \widehat{p \varrho_0}(x)$, wodurch sich die Verhältnisse nur wenig verkomplizieren. Die dann zu ziehenden Schlüsse sind jedoch analog zu den bereits gezogenen.

Wir wollen stattdessen mit der durch eine Fourier-Reihe dargestellten Elektronendichte

$$(15a) \quad \varrho(X) = \sum_H S_{H00} e^{2\pi i H X}$$

versuchen, zu einem Aufschluß über die Moiré-Streifen des Antigorits zu gelangen. Im Falle der Elektronenbeugung sind $\varrho(x)$ bzw. $\varrho_0(x)$ durch die Potentialverteilung $\varphi(x)$ bzw. $\varphi_0(X)$ und die Strukturamplituden S_{H00} durch die Fourier-Transformierten $\Phi_{H00} = \mathfrak{F}(\varphi_0)$ zu ersetzen (φ_0 = Potentialverteilung einer Elementarzelle). Nach Tabelle 9 können die Imaginärteile von S_{H00} vernachlässigt werden; es fällt dort auf, daß S_{100}' dem Betrage nach kleiner als S_{200}' ist, so daß sich auch die Netzebenenschar $d_{200} = A/2$ im Moiré zeigen sollte. Beteiligte sich nur die erste Ordnung ($H = 1$) außer der nullten, so bliebe von (15a) nur der Ausdruck

$$(15b) \quad \varrho'(X) = 2290 - 16 \cos 2\pi X$$

zurück, der äußerst kontrastarme cos-Streifen im Abstand der Überperiode A mit den Streifenmaxima bei $X = \frac{1}{2}$ zur Folge hätte. Diese „würden auftreten“, wenn die Länge $A/2$ vom elektronenoptischen Linsensystem nicht mehr aufgelöst werden könnte, im anderen Fall stünde statt (15b) das in Abb. 48 dargestellte

$$(15c) \quad \varrho''(X) = 2290 - 16 \cos 2\pi X + 40 \cos 2\pi \cdot 2X,$$

dessen Streifenmaxima wie zuvor bei $X = \frac{1}{2}$ liegen, wobei jedoch entsprechend den Nebenmaxima bei $X = 0, 1, \dots$ außerdem „schwache“ Nebestreifen erscheinen. Insgesamt gesehen ist der Kontrast, wie man an der Ordinate abliest, äußerst klein. Man muß jedoch bemessen, daß — ähnlich wie bei gebeugten Intensitäten — der Kontrast proportional dem Amplitudenquadrat ist, und weiterhin, daß nicht nur die früher besprochenen Gewichte entsprechend den verschiedenen Konstellationen der reziproken Gitterpunkte zur EWALDSchen Ausbreitungskugel, d. h. (unter Einbeziehung aller geometrischen Intensitätseinflüsse) ein elektronenoptischer Lorentzfaktor die Intensitäten der ($H00$) mit abnehmendem H in wachsendem Maße — und ganz wesentlich in der Nähe von (000) — erhöht. Das hat zur Folge, daß unter den mit diesen Faktoren versehenen Amplituden S_{100} und S_{200} die erste stärker negativ wird (da ihr Faktor den von S_{200} um ein Vielfaches überwiegt) und im Hinblick auf $\varrho''(X)$ von Abb. 48, daß die Nebenmaxima bei $X = 0, 1, \dots$ unter Umständen ganz verschwinden. Für die Betrachtung der Moiré-Streifen mit dem Auge genügt diese qualitative Erklärung. Strenggenommen müßten natürlich die Streifen photometriert und ihre „Intensitätsverteilung“ den üblichen Entfaltungsmethoden unterworfen werden. Erst dies könnte quantitative Aufschlüsse über die bei der Streifenentstehung beteiligten Komponenten bringen.

Ein rein dynamisches Zustandekommen der Moiré-Streifen des Antigorits scheint kaum vorzuliegen, da die Kristallplättchen im Hinblick auf die schwachen Strukturamplituden S_{100} und S_{200} zumeist nicht dick genug für dynamische Effekte sind. Man könnte hier etwa an eine Umwegenregung von (100) über die starken Reflexe ($16, 0, 0$) und ($17, 0, 0$) denken (Tab. 9).

Tab. 9. Numerische Werte für die „Bildsynthese“

Strukturamplituden $S_{H00} = S_{H00'} + i \cdot S_{H00''}$, berechnet mit den Atomkoordinaten aus einer zweidimensionalen FOURIER-Synthese [22] (Röntgen-Intensitäten) für die Antigorite von der Burgumer Alpe und von Mikonui mit der Überperiode $A = A_{17} = 43,3 \text{ \AA}$.

H	$S_{H00'}$	$S_{H00''}$	$ S_{H00} $ exp.	$A \cdot \sin \beta / H$ = d (in \AA)	$2 \theta^\circ$	
					$\lambda = 1,5418$ $\text{\AA}^*)$	$\lambda = 0,04175$ $\text{\AA}^{**})$
0	2290	0	2290		0	0
1	— 8	— 0,1		43,3	2,04	0,05525
2	+ 20	— 0,3		21,65	4,08	0,1105
3	+ 7	— 0,5		14,43	6,12	0,16575
4	— 5	— 0,7		10,825	8,16	0,221
5	— 0,7	— 0,9		8,66	10,20	0,27625
...
15	+ 40	0	40	2,886	31,02	0,82875
16	— 200	0	140	2,706	33,14	0,88400
17	+ 310	0	270	2,546	35,26	0,93925
18	— 50	0	70	2,406	37,40	0,99450

*) Cu K α -Strahlung

**) 80 kV-Elektronen

Die Differenz der reziproken Vektoren (17 0 0) und (16 0 0) ergibt den reziproken Vektor (100). Sie sind die Ortsvektoren der stärksten Reflexe innerhalb der dem Primärstrahl am nächsten gelegenen Satellitengruppe und werden wegen der kurzen Elektronenwellenlänge (großer Durchmesser der EWALDSchen Ausbreitungskugel) gleichzeitig angeregt. Es ist daher naheliegend, den auf dem Umweg über (17 0 0) und (16 0 0) angeregten (100)-Strahl zusammen mit dem durch ihn modulierten (000)-Strahl für die Bildung der Moiré-Streifen von Antigoriten mit 17 Tetraedern und 16 Oktaedern pro Überperiode verantwortlich zu machen. Zwar werden diese Strahlen wegen der Aperturbegrenzung auf ihrem weiteren Weg gehindert, aber zuvor — im Kristall — modulieren sie den Primärstrahl. Dies entspricht dem Drei-Strahlen-Fall der dynamischen Theorie (drei Wellenfelder im Kristall). Das Ergebnis dieser Modulation zeigt Abb. 48b (Berechnung auf der Basis der Röntgen-Strukturamplituden, deren Verhältnis mit dem der Elektronen-Streuamplituden als gleich angesehen werden kann). Die einzelnen Wellenzüge mit Wellenlängen von etwa $2,6 \text{ \AA}$ werden vom Elektronenmikroskop nicht aufgelöst, aufgelöst wird jedoch die durch die Enveloppe (E_0 und E_u) begrenzte schwebungsähnliche Funktion, deren Periode gleich der Überperiode des Antigorits ist. Der Kontrast der Moiré-Streifen ist näherungsweise proportional der Differenz zwischen oberer und unterer Amplitude der Schwebungsfunktion (Abb. 48c). Für eine genauere Analyse wäre erforderlich, auch die hier ausgeschlossenen schwächeren Strahlen in der Nähe des Primärstrahles an der Modulation zu beteiligen. Von dieser Verfeinerung mußte Abstand genommen werden; dynamische Berechnungen hierzu sind noch nicht abgeschlossen, sie weisen jedoch in die gleiche Richtung wie die hier beschriebene, sehr vereinfachte Modellvorstellung.

COWLEY [7] versucht eine Erklärung für die Moiré-Streifen darin zu finden, daß außer einem kinematischen Übergitterreflex noch ein dynamisch gestreuter „Grundgitterreflex“ (das hieße nach Tabelle 9 einer der Übergitterreflexe (!) (16, 0, 0) oder (17, 0, 0)) wirksam ist, der den Primärstrahl moduliert, selbst jedoch von der Aperturblende abgeschnitten wird. Die Moiré-Profile entsprechen dann ebenfalls einer cos-Funktion. Durch Vorzeichenänderungen des Kontrastes in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen (reziproker Gitterpunkt an der Innen- oder an der Außenseite der EWALD-schen Ausbreitungskugel) lassen sich mit dieser Theorie sog. „stepped structures“ erklären, deren Streifensysteme zu beiden Seiten eines Extinktionsbandes um eine halbe Streifenbreite verschoben liegen. „Stepped structures“ können nach COWLEY und MOODIE [8] auch durch Lamellenkrümmungen und Dickenänderungen entstehen, sie sind von Versetzungen zu unterscheiden! Auch die Streifenabstände können davon beeinflusst werden. Für die Zuordnung von Bild und Objekt bieten sich mitunter also viele Deutungsmöglichkeiten an. Hinzu kommt noch, daß sich bei Kontraststeigerung durch Defokussierung die Abstände der Moiré-Streifen verändern können. Eine endgültige Theorie über die elektronenoptische Abbildung, auch von Moiré-Mustern, müßte davon ausgehen, daß das Wellenfeld im Objekt nicht aus ebenen Wellen, sondern aus Kugelwellen besteht — das Ergebnis der Modulationswirkung dieser beiden unterschiedlichen Wellenarten ist verständlicherweise ebenso verschieden. Dies gilt insbesondere auch für die Modulation des Strahles 0-ter Ordnung durch die Wellenfelder höherer Ordnung.

4. Modell-Moirés von gewellten, ungewellten und gestörten Gittern

Die Erscheinungsformen von superponierten Kristallgittern in elektronenoptischen Moiré-Mustern läßt sich auf einfache Weise demonstrieren. Die Grundelemente der hier zu diskutierenden Moirés bietet Abb. 49 dar. Zur Abkürzung für die Diskussion führen wir das folgende Symbol

$$(16) \quad G_1 (\delta) G_2 = S_{1,2} (\delta)$$

ein, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß ein Gitter G_1 und ein Gitter G_2 mit einem Drehwinkel δ (wie in Abb. 42b) miteinander superponiert werden. Unter G_1 und G_2 sind die Gitter A, B, ..., G von Abb. 49 zu verstehen. Bei Superposition von zwei gleichen Gittern, z. B. zweier C-Gitter, lautet gemäß (16) das Symbol $C (\delta) C = S_{CC} (\delta)$. Von jedem dieser Gitter wurden zwei Negative hergestellt, diese mit eingestelltem Drehwinkel überlagert und in dieser Superpositions-lage sofort auf die fotografische Schicht der Abzüge projiziert. Dies hat den Vorteil, daß die in jedem Negativ auf dunklem Untergrund erscheinenden hellen Gitterstriche bei der Belichtung praktisch nur an den Schnittpunkten der Striche beider Gitter das Licht durchlassen, während in den anderen Partien der überlagerten Negative jeweils die hellen Gitterstriche des einen Negativs durch den dunklen Untergrund des anderen verdeckt werden und nicht zur Abbildung kommen (man sieht in einigen der Abb. 49ff, daß sich trotzdem schwache Striche außerhalb der Schnittpunkte andeuten). Die Art dieser Produktion kommt den Verhältnissen der elektronenoptischen Abbildung am nächsten, da die einzelnen

Bausteine (das entspricht in unserem Fall den einzelnen Strichen eines Gitters) sowieso nicht aufgelöst werden. Wegen der endlichen Breite der Striche entstehen bei der Überlagerung nicht exakte Schnittpunkte, sondern (in Abhängigkeit vom Superpositionswinkel δ) stachelförmige Ausdehnungen in zwei Richtungen. Kleine bei der Strichzeichnung unterlaufende Ungenauigkeiten äußern sich durch Verwackelungen der Moiré-Streifen, sie sind zugleich das Repräsentarium für innere Baustein-, „Verwackelungen“ („Gittergeister“), lokale Netzebenenverkrümmungen usw. und haben durchaus realen Hintergrund. Die Moiré-Streifen selbst haben nur dann eine Querunterteilung wie z. B. in den Abb. 50 oder 51, wenn außer den Moiré-Perioden auch noch die Gitterkonstante der Einzelgitter aufgelöst wird, sonst — und dies ist der Allgemeinfall bei geringerem Auflösungsvermögen — erscheinen sie als dunkle Linien ohne Querunterteilung. Interessant sind die Versetzungen der Moiré-Streifen von Abb. 51 zu beiden Seiten einer eingelagerten Zone D mit kleinerer Gitterkonstante (wie in E von Abb. 49), ein Pendant zu den von COWLEY und MOODIE [8] beschriebenen „stepped structures“ mit versetzten Streifensystemen. Die Versetzungsstärke, d. h. hier der „Moiré-BURGERS-Vektor“, ist abhängig vom Superpositionswinkel δ und proportional zur Breite der eingelagerten Zone, d. h. aber — da die D-Zone geometrisch gesehen z. B. in einem verformten Kristall nichts anderes als einen Stapel von aufgelaufenen Stufenversetzungen darstellt — proportional zum BURGERS-Vektor im üblichen Sinne. Unvoreingenommen könnte man aus dem knickbandähnlichen Verlauf der Moiré-Streifen auf Knickbänder, wie sie bei Verformungen auftreten, schließen; dem ist jedoch, wie der vorliegende Fall zeigt, nicht so. Bei Abbildung von wirklichen Knickbändern im Moiré nach der hier beschriebenen Art verändern sich nämlich die Streifenabstände im Gebiet des Knickbandes („Knickband-Anomalie“ der Moiré-Streifenabstände), außerdem werden die Streifen im Gebiet der Knicke verkrümmt! Dies veranschaulicht in klarer Weise Abb. 52.

Denkt man sich die D-Zone in E von Abb. 49 auch in ihrer Länge (parallel zu den Streifen) begrenzt, so würden die Moiré-Streifen dort eben-

Abb. 49: Projektionen von gewellten und ungewellten Strichgittern als „Moiré-Elemente“ für die folgenden Abbildungen.

A: Gewelltes Strichgitter mit 24 „Bausteinen“ pro Überperiode.

B: Gewelltes Strichgitter mit 23 „Bausteinen“ pro Überperiode. Die Differenz der Überperiodenlängen von A und B ist wie bei der diskreten Überperiodenfolge der Antigorite gleich einer Bausteinlänge, das Verhältnis der Krümmungsradien $r_A : r_B = 24 : 23$ (entsprechend dem Verhältnis der Bausteinanzahl). Die überperiodisch schwankende Strichdichte entspricht einer ideal überperiodischen „Versetzungswelle“.

C und D: Strichgitter mit Strichabständen im Verhältnis $d_C : d_D = 4 : 3$ (wegen des einfach rationalen Verhältnisses ist eine spezielle „in step“-Bedingung erfüllt).

E: Einlagerung einer D-Zone im Strichgitter C, dies entspricht z. B. einer aufgelaufenen Versetzung, an der sich weitere Versetzungen stauen (Versetzungsstapel) oder auch einer räumlich begrenzten inneren Ausscheidung von kleineren Bausteinen (wie in Abb. 44).

F: Einlagerung einer D-Zone wie bei E, die aber in ihrer Längsausdehnung begrenzt ist.

G: „Knickband“.



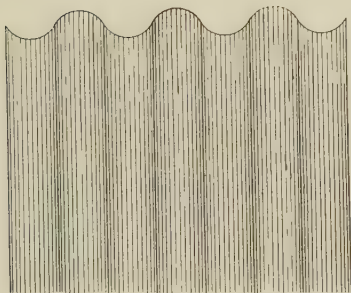
C



D



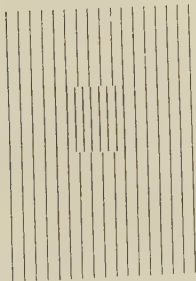
E



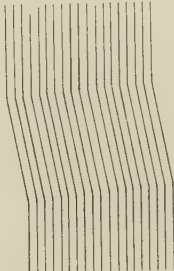
A



B



F



G

falls geknickt und versetzt, aber wegen der Zonenbegrenzung könnten einige der seitlich abgebeugten Moiré-Streifen nicht „weiter laufen“, sondern würden „frei enden“ (Abb. 53). Diese freien Enden, auf die wir besonders hinweisen wollen, lassen sich daher als Kriterium für solche Zonenbegrenzungen (GUINIER-PRESTON-Zonen) heranziehen. In frei endenden Moiré-Streifen (Halblinien) äußern sich zwar auch Stufenversetzungen; diese haben jedoch keine „geknickten Enden“ wie im Falle begrenzter Zonen. Wir können aus diesen ersten Vorbetrachtungen eressen, welche Bedeutung das Studium von Moiré-Mustern nicht nur im Hinblick auf Versetzungen oder innere Ausscheidungen, sondern auch auf Phasenumwandlungs-Vorgänge im Innern oder an den Korngrenzen eines Kristalles erlangt. Es ist dabei nicht einmal eine Überlagerung von zwei Kristallen erforderlich, da ja bereits die Matrix zusammen mit der in ihr sich bildenden neuen Phase dasselbe vollbringt wie zwei sich überlagernde verschiedene Kristalle (s. hierzu auch die im Zusammenhang mit Gl. (9) gezogenen Schlüsse).

In Abb. 51b fällt auf, daß die Moiré-Streifen innerhalb der D-Zone voneinander weiter entfernt sind als außerhalb. Werden z. B. die kleinen Streifenabstände außerhalb elektronenoptisch nicht mehr aufgelöst, so erscheinen nur die Moiré-Streifen innerhalb der D-Zone und enden auf ihrem Rand — die Zone selbst erscheint also quergestreift. Das Umgekehrte kann eintreten, wenn die Streifenabstände wie in Abb. 51c innerhalb der D-Zone kleiner sind als außerhalb. Sind sie so klein, daß sie jenseits der Auflösungsgrenze liegen, während die außerhalb der Zone gelegenen Streifen noch aufgelöst werden, so bleibt die Zone frei von Streifen (also strukturlos), und die äußeren Streifen enden auf ihrem Rand.

Ähnlich wie die Stromlinien durch eine Düse verlaufen die Moiré-Streifen in Abb. 54a und 54b, die durch Superposition zweier Strichgitter E von Abb. 49 (mit je einer D-Zone) entstehen. In Abb. 54c spalten die Moiré-Streifen zu beiden Seiten des mittleren Moiré-Streifens (der durch den „Schnittpunkt“ der D-Zonen beider Strichgitter geht) auf. Da das Überlappungsgebiet vom Zentral-Streifen nach außen hin immer schmaler wird (wie man auch durch Abzählen der Querunterteilungen der aufgespaltenen Streifen feststellen kann), gehen in weitem Abstand vom Zentral-Streifen die Moiré-Muster von Abb. 54 in die der Abb. 51 entsprechenden über, nur mit dem Unterschied, daß jetzt zwei (gekreuzte) knickbandähnliche Streifensysteme das Moiré-Muster durchziehen. Im Außenfeld von Abb. 54a deutet sich dieser Übergang schon an.

Bei den bisherigen Beispielen hatten wir nur Strichgitter mit äquidistantem Abstand oder solche mit eingelagerten Zonen superponiert, wobei die äquidistanten Strichabstände innerhalb der Zonen von denen des umgebenden Strichgitters (Matrix) verschieden waren. Dies bedeutete eine Unstetigkeit der Gitterkonstanten an der Zonengrenze. Bei den Projektionen von gewellten Strichgittern (A, B von Abb. 49) gibt es keine solche krasse Unstetigkeit, die Projektionen der Strichabstände ändern sich beim Durchlaufen der Welle „quasi-kontinuierlich“; sie sind am Scheitel der Welle am größten, an den Wendepunkten am kleinsten und schwanken zwischen diesen Werten gemäß dem Verlauf einer sin-Funktion. Was bei Betrachtung der Elemente A und B von Abb. 49 besonders auffällt, ist die

Tatsache, daß entsprechend dem Vorhandensein von zwei Wendepunkten pro Überperiode A_m die Periode der Strichabstände gleich der halben Überperiode ist. Weiterhin: Spiegelt man jeden zweiten Bogen der Welle an einer durch die Wendepunkte verlaufenden Geraden, so entsteht aus der sinusähnlichen Welle eine gleichgerichtete Halbwellenstruktur mit derselben periodischen Schwankung der Strichabstände und der Überperiode $A_m/2$. Infolgedessen führt die Superposition einer sinusähnlichen Wellenstruktur mit der Überperiode A_m und einer gleichgerichteten Halbwellenstruktur mit der Überperiode $A_m/2$ (auf jeden Fall in der hier gezeigten Art unter Vernachlässigung der Strukturamplituden einer kompletten Struktur) bei Superposition zu demselben Moiré-Muster. Eine direkte Übertragung auf eine wirkliche Kristallstruktur (hier also auf die der Antigorite) ist zwar aus den eben genannten Gründen nicht ganz bedenkenlos möglich, da der im Sinne ABBES hinzukommende Beugungseffekt an die Strukturamplitude (nach Betrag und Phase) geknüpft ist, aber wir sahen bereits im Verlauf von $\phi''(X)$ in Abb. 48, daß sich auch dort die halbe Überperiode abzeichnet. Eine endgültige Entscheidung hierüber, vor allem auch im Hinblick auf die Zuordnung der im 5. Abschn. von Kap. III angeführten Antigorite mit höheren Überperioden zu einer der beiden höheren Überstrukturklassen erster oder zweiter Art, ist bisher jedoch nicht ohne Risiko möglich. Es bedürfte hierzu des experimentell noch nicht erbrachten Beweises, daß sich auch in den Moiré-Mustern der nicht zu den höheren Überstrukturklassen gehörigen Antigorite die halbe Überperiode durch zumindest kontrastarme feine Linien andeutet.

Es ist zu erwarten, daß sich die charakteristischen Züge der Abb. 50, 51 und 54 in entsprechender Form auch in den Moirés gewellter Gitter widerspiegeln, nur mit dem Unterschied, daß die Moiré-Muster der letzteren — entsprechend der sinusähnlichen Schwankung der Strichabstände — geschmeidiger ausfallen müssen als die scharf geknickten Streifensysteme von Abb. 51. Abb. 55a, b, c zeigt das Ergebnis der Superposition zweier Elemente A und Abb. 55d diejenige der Elemente A und B von Abb. 49. Man sieht dort, daß zu beiden Seiten der geradlinigen (querunterteilten) Moiré-Streifen und symmetrisch zu diesen gewellte Nebenstreifen auftreten. Der senkrechte Abstand zwischen den geradlinigen (Haupt-)Moiré-Streifen von Abb. 55c entspricht (unter Berücksichtigung des Superpositionswinkels δ) den Streifenabständen von Abb. 50 und hat gemäß Abb. 42b und nach Gl. (6b) die Moiré-Periode $(A/2)/\delta$ (gemäß der obigen Ausführungen $A/2$ statt A). Eine gewisse Ähnlichkeit besteht zwischen den gewellten Nebenstreifen und den verbogenen Moiré-Streifen von Abb. 54a und b. Man sieht, daß sich stellenweise Versetzungen andeuten, was im Hinblick darauf, daß man die Projektionen der gewellten Strichgitter als periodische Versetzungswellen auffassen kann (als die wir ja auch im III. Kap. die Antigoritwellen angesprochen haben), nicht nur nicht verwunderlich, sondern sogar zwingend ist. Die gewellten Nebenstreifen, vor allem jene, die kleine Abstände voneinander haben (großer Superpositionswinkel δ), werden von einem Elektronenmikroskop mit normalem (also nicht übertrieben hohem) Auflösungsvermögen nicht mehr aufgelöst. Die Superposition von zwei Antigoritplättchen mit verschiedenen Überperioden würde dazu führen, daß

auch die vorher geradlinigen (Haupt-)Moiré-Streifen eine Wellung erfahren, wie sie aus Abb. 55d zu ersehen ist. Die Moiré-Streifen von einfachen (also nicht überlagerten) Antigoritplättchen, die durch direkte Abbildung der Überperiode entstehen, sind natürlich geradlinig — auf jeden Fall in den Gebieten, die gitterstörungsfrei sind. Eine überdimensionale Krümmung der Streifen kann aber dann eintreten, wenn die Antigoritplättchen selbst (außer ihrer inneren Wellung) noch eine zusätzliche, weite Kristallbereiche erfassende Krümmung aufweisen (s. u. bei Abb. 56). Dies kann durch mechanische Zerstörung oder aber auch bei Erwärmung der Antigoritplättchen eintreten, da (wie in Kap. III ausgeführt) der mittlere Krümmungsradius der Antigoritwelle als Funktion der Temperatur bestrebt ist, an der Temperaturänderung teilzunehmen. Dies führt zu inneren Spannungen, die gegebenenfalls Versetzungen auslösen können und die Phasenumwandlung des Antigorits in Forsterit einleiten.

5. Elektronenoptische Abbildungen verschiedener Antigorite

Wie das Beugungsbild von Abb. 56b zeigt, ist das Antigoritplättchen von Abb. 56a nicht ein Einkristall allein; möglicherweise ist die in der Mitte parallel zur Längsseite verlaufende Unterteilungslinie die Grenze zwischen zwei um einen kleinen Winkel gegeneinander verdrehten Kristallstücken. Man erkennt aber im Beugungsbild noch weitere Zusatzpunkte, die von Fragmenten mit größerem Drehwinkel herrühren. Die kleinsten Streifenabstände (Abb. 56c betragen etwa 50 Å in guter Übereinstimmung mit der aus dem Beugungsbild bestimmten Überperioden 48,3 Å; die größere Anzahl der Streifenabstände liegt jedoch im Bereich von etwa 60 Å, 80 Å und 100 Å. Dieser Befund mag einesteils seine Erklärung darin finden, daß stellenweise Superpositionen mit kleineren Fragmenten vorliegen, zum anderen aber erkennt man, daß sich in den Verkrümmungen der Moiré-Streifen gewisse Gesetzmäßigkeiten abzeichnen, die andere Ursachen haben. Das elektronenoptische Durchstrahlungsbild wurde nämlich, im Gegensatz zum Beugungsbild (Abb. 56b), nach „längerer“ Bestrahlungsdauer (einige Minuten) aufgenommen, wodurch das Kriställchen — bedingt durch die beim Elektronenbombardement eintretende Erwärmung — bereits in ein Stadium mit inneren Spannungen gelangt ist, die sich durch Neubildung von Versetzungen und Wanderungen von neugebildeten und a priori vorhandenen Versetzungen entladen. Insofern ist Abb. 56a und c nur die Momentaufnahme aus einem zeitlichen Vorgang im Kristallinnern. Verfolgt man den unteren der beiden hornähnlichen Schweife in der rechten Bildseite (Abb. 56c) von rechts oben nach links unten, so begegnet man einer Reihe von Streifenversetzungen und gelangt schließlich in ein Gebiet mit kurzen Vertikalstreifen, in denen sich ebenfalls eine Versetzung widerspiegelt. Diese Versetzung gleicht der von HASHIMOTO und UYEDA [15] angegebenen Moiré-Versetzung, die durch Superposition zweier Kristalle (mit gleicher Gitterkonstante) entsteht, von denen nur der eine eine Versetzung enthält. Unser Kristall scheint also — zumindest an der hier in Rede stehenden Stelle — aus zwei wenig verdreht übereinander liegenden Teilen zu bestehen (für den Superpositions- δ erhält man mit dem dortigen Streifenabstand von etwa 200 Å und

der halben Überperiode $A/2 \sim 24 \text{ \AA}$ den Wert $\delta \sim 7^\circ$). Im linken Teil von Abb. 56c erkennt man ebenfalls zahlreiche Störungen, die sich in Form von Moiré-Versetzungen widerspiegeln. Unter Heranziehen der Abb. 51 bis 55, und bei entsprechender Modifizierung, lassen sich viele Erscheinungen in Abb. 56c befriedigend deuten.

In Abb. 57 zeichnet sich an einer Stelle deutlich ein schmales Moiré-„Gebirge“ (Streifenabstand etwa 190 \AA) ab, während sich in anderen Partien des Bildes nur schwache Moiré-Streifen andeuten. Interessant ist, sowohl der äußeren gürtelhaften Gestalt als auch den inneren Rundungen nach, der Kristall von Abb. 58a, dessen Beugungsbild (Abb. 58b) eine Überperiode $38,1 \text{ \AA}$ zeigt. Es handelt sich um den wahrscheinlich im Verwitterungszustand befindlichen Serpentin von Kraubath (SK in Tab. 4), ein nicht auf Kluftwänden aufgewachsener Antigorit mit ausgeprägter Fasertextur [010]. Die Vergrößerung in Abb. 58c bringt ebenfalls Streifensysteme hervor, die hier aber stark gestört sind. Man findet eine Fülle von Versetzungen und Abstandsschwankungen der Moiré-Streifen mit knickbandähnlichem Verlauf wie in Abb. 51 und 54. Es handelt sich also um einen stark gestörten Antigorit, der wahrscheinlich bereits bei der Bildung starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt war.

Ebensolche Störungen zeigen die beiden folgenden Serpentine, der (wahrscheinlich unter stress entstandene) „Gemeine Antigorit“ von Zermatt (Abb. 59) und der Antigorit im Pikrosmin von Wurlitz/Fichtelgebirge (Abb. 60). Hiervon zeigt der erste eine ausgeprägte Unterteilung in lauter kleine Zellen, die oft kaum 200 \AA Durchmesser haben und in ihrer Anordnung ein fast lückenloses Mosaik-Muster bilden. An einigen der Mosaiksteinchen ist die (pseudo-)hexagonale Symmetrie deutlich erkennbar. Man sieht an vielen Stellen, daß benachbarte „Steinchen“ lückenlos aufeinander passen. Dies berechtigt zu der Vermutung, daß die ursprünglich wahrscheinlich größeren Mosaiksteine in diesem unter stress entstandenen „Gemeinen Antigorit“ nach der Bildung (möglicherweise durch anhaltenden stress oder Scherung) zu Bruch gegangen sind. Der Antigorit im Pikrosmin von Wurlitz (Abb. 60) wird von ähnlich gestörten Moiré-Streifensystemen durchsetzt wie der Serpentin (Antigorit) von Kraubath und weist daher ebenso auf mechanische Beanspruchungen hin wie dieser.

Wir sehen aus den Ausführungen dieses Kapitels, daß das Studium von elektronenoptischen Moiré-Mustern zur Aufklärung von Gitterstörungen, inneren Ausscheidungen, Phasenumwandlungsvorgängen, ... zu einer außerordentlich fruchtbaren Methode geworden ist. Insbesondere, wie hier am Beispiel der Antigorite gezeigt werden konnte, lassen sich darüber hinaus wertvolle Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen der Kristalle und damit auch auf geologische Parameter ziehen. Als Methode zur Untersuchung kleinster Objekte, die sich in individueller Hinsicht dem Zugang der röntgenographischen Analyse verschließen, gestattet uns das Studium der Moiré-Muster, bisher unlösbar erscheinende Probleme wieder aufzugreifen und „unnahbaren“ Problemen „näher“ zu kommen.

Zusammenfassung

Die ursprünglich nur postulierte diskrete Überperiodenfolge A_m der Antigorite mit m Tetraedern und $m-1$ -Oktaedern pro Überperiode konnte experimentell für einen großen Bereich von m nachgewiesen werden. Eine eingehende strukturgeometrische Analyse führte zu der Vorstellung, daß für die Auswahl einer bestimmten Überperiode aus der diskreten Folge der vorkristalline Krümmungsradius, der mit dem kristallinen (im Mittel) praktisch gleich ist, maßgebend ist. Die vorkristalline Krümmung wird von den Bildungsparametern p (Druck), T (Temperatur), c (chemische Zusammensetzung) ähnlich wie die eines Bifilarstreifens reguliert. Systematisch gesteuerte Antigoritsynthesen würden daher dazu verhelfen, die Überperiodenfolge der Antigorite als geologisches Thermometer und Manometer dienstbar zu machen. Der sog. p, T, c -Raum ließe sich (im Existenzbereich der Antigorite) auf diese Weise in Zellen aufteilen, in jeder Zelle entsteht dann eine bestimmte Überperiode. Die Intervalle zwischen zwei Überperioden A_m und A_{m+1} sind über weite Bereiche von m nahezu konstant, der chemische Parameter c bestimmt an erster Stelle die Intervallgröße $\Delta A_m(c)$ in der diskreten Überperiodenfolge A_m . Für verschiedene c liegen die A_m zueinander verschoben (dilatiert oder kontrahiert). Durch kontinuierliche Variation von c wird der diskrete Charakter nur verwischt, für ein festes c bleibt er streng gewahrt.

Eine kontinuierliche Verschiebung der Überperiodenfolge kann dadurch eintreten, daß in ein und demselben Kristall nicht nur eine Überperiode, sondern zwei — z. B. A_m und A_{m+1} — in statistischer Mischung vorliegen, wodurch im Beugungsbild eine zwischen A_m und A_{m+1} gelegene Überperiode vorgetäuscht wird. Es wurde theoretisch gezeigt, wie solche statistischen Überperiodengemische die Beugungsbilder modifizieren und zu Fehlschlüssen bei der Bestimmung der Überperiode Anlaß geben können. Dies gilt mutatis mutandis auch für die Analyse der elektronenoptischen Streifen-Moirés.

Mit Hilfe eines sog. „Radenbändermodells“ läßt sich zeigen, daß mit wachsendem Krümmungsradius (d. h. steigendem m) die Ausbildung definierter Überperioden immer unwahrscheinlicher und die Ausbildung statistischer Überperiodengemische immer wahrscheinlicher wird. Bei immer weiter steigendem m sind daher Gebilde zu erwarten, die das „Bewußtsein vom plattigen Habitus“ des Antigorits nach (001) ganz verloren haben und die sich mit wechselnder „Fortpflanzungsrichtung“ der Antigoritwellen „serpentinhaft“ aus (001) herauswellen. Wo diese Grenze für m liegt, ist noch unbekannt, nach dem Experiment liegt die obere Grenze zur Zeit bei $m = 20$.

Strukturelle Vorstellungen zur Keimbildung ergaben, daß bereits im Antigoritkeim eine Atomanordnung ähnlich wie an den Wendepunkten der Antigoritwelle im Kristallverband vorliegt, an diesen Stellen werden zwei übereinander liegende Antigoritschichten durch Mg-Brücken aneinander gekoppelt. Die kürzeren Bindungsabstände in der Zone der Wendepunkte weisen darauf hin, daß die antigoritische Keimbildung von grundsätzlich anderer Art als die des Chrysotils sein muß; sie deuten an, daß der Antigorit

bei wesentlich höheren Drucken als der Chrysotil entsteht. Vermutlich ist auch die Lage der Krümmungsachse — beim Chrysotil die a -, beim Antigorit die b -Achse — druckabhängig, so daß auch Strukturen mit zwischen a und b gelegenen Krümmungsachsen zu erwarten sind. Möglicherweise ist der Ischkyldit ein Hinweis hierauf. Aus Symmetriegründen ist jedoch die Lage der Krümmungsachse in der Nähe einer der beiden kristallographischen Achsen am wahrscheinlichsten. Diese Vorstellung über mögliche Schräglagen der Krümmungsachse ließe auch eine neuartige, allerdings nur mit Vorbehalt zu betrachtende Deutung der achsialen Versetzungen des Chrysotils zu. Das Abfangen des Rollungsvorganges der Antigoritschicht und das Aufrollen zu Zylinderröllchen wird durch „Austauschkräfte“ besorgt, die nur unter streng definierten geometrischen Bedingungen wirksam werden können. Dazu ist erforderlich, daß zwei aus einem Antigoritkeim übereinander herauswachsende Antigoritschichten, deren Bausteine bezüglich eines gemeinsamen Krümmungszentrums zueinander versetzt liegen, nach einer bestimmten Strecke in „in step“-Stellung gelangen. Dies ist der Fall, wenn die Versetzung auf eine Bausteinlänge (= Tetraederkantenlänge) angestiegen ist. Hier bewirken die Austauschkräfte eine Umkehr der Atomnetzfolge innerhalb der Antigoritschicht und führen damit zu einer intensiven, energetisch günstigeren Koppelung zwischen zwei übereinander liegenden Antigoritschichten. Dazu ist außer der Tatsache, daß der Betrag des BURGERS-Vektors eine Bausteinlänge beträgt, eine (nahezu) ideal wechselseitige Punktlagenkoinzidenz notwendig. Die durch den Austausch eintretende Schichtumkehr schafft die Voraussetzung zur Wellung. Die Antigoritwelle läßt sich unter diesen Aspekten als ideale, harmonische Versetzungswelle beschreiben.

Wegen der kleinen Reichweite der Austauschkräfte kann in Antigoritschicht-Paaren, die nicht die „in step“-Stellung erreichen (ungünstiger Krümmungsradius), kein Austausch stattfinden. Sie wachsen dann übereinander weiter, bis die Versetzung zwischen ihren Bausteinen, vom Keim an gerechnet, auf zwei Bausteinlängen angestiegen ist — hier erst besteht wieder die Möglichkeit des beschriebenen Austausches. Auf diese Weise entstehen höhere Überstrukturklassen mit Überperioden $A_{\nu \cdot m}$ in der Gegend von 90 Å für $\nu = 2$ (ν = Versetzungsstärke in Einheiten von Tetraederkantenlängen). Außer dieser höheren Überstrukturklasse gibt es eine zweite, die Klasse der sog. Antigorit-Doppelwellen als Resultat der Wechselwirkung zwischen zwei ungleich langen einfachen Antigoritwellen A_m und A_{m+1} . Die Frage, zu welcher der beiden höheren Überstrukturklassen die experimentell gefundenen langperiodischen Antigorite (mit ~ 90 Å) gehören, ist strukturell noch ungeklärt. Gehörten sie zur Klasse der einfachen Antigoritwellen ($\nu = 1$), so müßte $m \sim 35$ sein und der zugehörige Krümmungsradius ~ 130 Å betragen. Wäre das letztere der Fall, so sollte das Experiment nach und nach die gesamte Rangfolge der Überperioden A_m zwischen der jetzigen oberen Grenze von $m = 20$ bis $m = 35$ auffüllen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist auf Grund der strukturellogometrischen Analyse sehr gering.

Bei allen ungeradzahligten Antigoritwellen A_m ($m = 2n + 1$) ist die oktaedrische Umgebung der Mg-Atome gewahrt, auch an den Wendepunkten.

Bei geradzahligen jedoch ($m = 2n$) tritt an einem der Wendepunkte ein neuartiges Koordinationspolyeder, ein Zehnflächner, mit 10 Eckatomen und 2 Mg-Atomen in der Mitte auf. Ähnliche Unterschiede bestehen auch in der Si_2O_5 -Schicht. Bei ungeradem m liegen abwechselnd an den Wendepunkten Tetraeder-Sechseringe und Tetraeder-Viererringe bzw. -Achterringe. Bei geradem m können in der einfachen monoklinen Antigoritwelle dort nur Vierer- und Achterringe liegen. In allen Fällen aber ist ideale wechselseitige Punktlagenbesetzung möglich.

Durch strukture geometrische Betrachtungen ergab sich, daß neben dem monoklinen Antigorit mit der Schichtperiode C ein gitterenergetisch (praktisch) gleichwertiger trikliner Antigorit existieren sollte, der sich nur bei Verdoppelung (Vervierfachung, ...) der Schichtperiode von C auf 2 C monoklin beschreiben läßt; experimentell ist von ihm noch nichts bekannt.

Die Atomanordnung in einer kleinen Umgebung der Wendepunkte ist talkähnlich und fungiert bei der Talkisierung wahrscheinlich als Talkkeim. Umgekehrt liegen im Talk schon wendepunktähnliche Antigoritkeime vor. Aus manchen Röntgenogrammen ist auf die Existenz von Serpentinvarietäten zu schließen, die zwischen beiden Phasen zu stehen scheinen: „Serpentintalk“, „intermediärer Antigorit-Talk“ könnten hierfür als vorläufige Namen dienen. Offenbar handelt es sich bei ihnen um Zwischenphasen oder -Stufen, da die komplizierte Phasenumwandlung Talk \rightarrow Antigorit und umgekehrt nicht in einem einzigen Schritt vollbracht werden kann (OSTWALD'sche Stufenregel). Es liegt nahe, daß es sich bei diesen Serpentinvarietäten um kohärente Einlagerungen von Antigorit- bzw. Talkfragmenten in die Talk- bzw. Antigorit-Matrix handelt. Entsprechend dem schichtenförmigen Bau beider Phasen sind hierfür flächenhafte oder plättchenförmige Zonen zu erwarten, durch die die umgebende Matrix zumindest unter geringe Spannungen versetzt wird, die ihrerseits wiederum als Triebkraft für die langsam voranschreitende Umwandlung fungieren. Erst die fortgeschrittene Umwandlung verlangt dann wegen der unterschiedlichen Stöchiometrie eine Stoffzufuhr bzw. -Abfuhr.

Verfolgt man das antigoritische Bauprinzip bis zu sehr kurzen Schichtwellen, so gelangt man zu ganz neuartigen Strukturen mit schnell alternierenden Tetraedern. Sie bestehen praktisch nur noch aus den Atomordnungen an den Wendepunkten der Antigoritwelle und sollten wegen der dort vorhandenen kurzen Bindungsabstände nur unter sehr hohem Druck (z. B. auch Gebirgs-stress) entstehen können. In einigen elektronenoptischen Beugungsbildern von wahrscheinlich unter stress entstandenen Blätterantigorit-Kriställchen konnte keine Überperiode nachgewiesen werden. Für diese Serpentin Klasse wurde der Name „Gemeiner Antigorit“ gewählt. Er tritt nicht nur allein, sondern auch zwischen Antigoriten mit Überperiode auf und zeigt naturgemäß keine überperiodischen Moiré-Streifen. Das Nicht-Auftreten dieser Streifen ist andererseits kein Kriterium für gemeinen Antigorit, auch überperiodische Antigorite scheinen mitunter keine Moiré-Streifen zu erzeugen.

Mit Annäherung an das kurzwellige Gebiet, die zudem mit einer wachsenden Hohlräumigkeit der Strukturen („Massendefekt“) verbunden ist, verliert der Begriff der Krümmung seinen Sinn, für $m = 4$ Tetraeder pro

Antigoritwelle läßt sich gar keine Krümmung mehr definieren wie bei den langwelligen Antigoriten. Der Massendefekt läßt sich durch Einbau von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder anderer Moleküle auf ideale Punktlagen beheben, wobei sich im ersten Fall wieder die chemische Formel $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ergibt, bei partiellem Einbau von H_2O resultieren wasserreiche Strukturen.

Für die Raumgruppe der ungeradzahligen bzw. geradzahligen Antigoritwellen A_m ($m = 2n + 1$ bzw. $2n$) ergibt sich $C_s^1 - P_m$ bzw. $C_{2h}^1 - P_m^2$.

Auf die experimentellen Erfordernisse für die weitere Serpentinforschung wurde eingegangen. Wegen der oft nur submikroskopisch kleinen Bereiche mit Antigoritordnung wäre es — vor allem auch im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Länge der Überperiode und chemischem Parameter c — notwendig, die Beugung und chemische Bestimmung am gleichen Kristall vorzunehmen. Am geeignetsten hierfür schiene die Vereinigung eines elektronenoptischen Goniometerverfahrens für die Beugung mit einem Fluoreszenz-Spektrometer (nach CASTAING) für die entstehende Röntgeneigenstrahlung in einem einzigen Gerät.

Für das fördernde Interesse an den strukturellen Untersuchungen der antigoritischen Serpentine während meines Darmstadter Aufenthaltes danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. H. WITTE. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich besonderen Dank für die materielle Ermöglichung dieser Untersuchungen. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. G. WASSERMANN, der mir die Gelegenheit bot, diese Arbeit abzurunden.

Eduard-Zintl-Institut der
Technischen Hochschule Darmstadt.

Summary

By structure-geometrical considerations it could be shown that the procrySTALLINE curvature of the antigorite layers after nucleation is responsible for the wave-lengths of the layers (superperiods) in the crystalline state. The discrete superperiod series, which have originally only been postulated are proved experimentally for a great range of m (m = number of tetrahedrons per superperiod). Below this existence range the antigoritical structure principle is impossible to be realized, and above it the probability for the formation of a single superperiod becomes too small. Therefore, antigorite layers with statistically mixed superperiods can be expected in the long wave range. Two higher classes of superstructures in the range of 100 Å were isolated theoretically. The application of the antigoritical structure principle to the short wave range leads to very hollow structure skeletons ("mass defect") with rapidly alternating tetrahedrons. The substitution of their vacancies by molecules such as $\text{Mg}(\text{OH})_2$, results in the structure-chemical formula $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ("simple antigorite"), which is probable formed only under great pressure. The nucleation of antigorite seems to require a considerably higher pressure than that of chrysotile, and the rolling-up to cylinders is prevented by forces of interaction. These come into

action only in the case of the "in step"-position of a pair of neighbouring antigorite layers, which nucleate above one another at the same point. In this position the dislocation has the magnitude of one, two, ... tetrahedron edges. Therefore the antigorite waves can be considered as ideal harmonic dislocation-waves.

Schrifttum

- [1] ABBE, E.: Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. — Arch. mikrosk. Anat. **9** (1873), 413; s. auch Ges. Abh. **I** (1940), 45.
- [2] ARUJA, E.: „An x-ray study of the crystal structure of antigorite.“ — Ph. D. Thesis, Cambridge 1943, Miner. Mag. **27** (1945), 65—74.
- [3] BASSETT, G. A., MENTER, J. W. u. PASHLEY, D. W.: „Moiré patterns on electron micrographes, and their application to the study of dislocations in metals.“ — Proc. Roy. Soc. A **246** (1958), 345—368.
- [4] BRINDLEY, G. W., COMER, J. J., UYEDA, R. u. ZUSSMAN, J.: „Electron optical observations with crystals of antigorite.“ — Acta Cryst. **11** (1958), 99—102.
- [5] BRINDLEY, G. W. u. ZUSSMAN, J.: „A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite.“ — Amer. Miner. **42** (1957), 461—474.
- [6] CHAPMAN, J. A. u. ZUSSMAN, J.: „Further electron optical observations on crystals of antigorite.“ — Acta Cryst. **12** (1959), 550—552.
- [7] COWLEY, J. M.: „The electron optical imaging of crystal lattices.“ — Acta Cryst. **12** (1959), 367—375.
- [8] COWLEY, J. M. u. MOODIE, A. F.: „Electron diffraction and imaging effects for superimposed thin crystals.“ — Acta Cryst. **12** (1959), 423—428.
- [9] DANIEL, V. u. LIPSON, H.: „An x-ray study of the dissociation of an alloy of copper, iron and nickel.“ — Proc. Roy. Soc. A **181** (1943), 368—378.
- [10] — — „The dissociation of an alloy of copper, iron and nickel, further x-ray work.“ — Proc. Roy. Soc. A **182** (1944), 378—387.
- [11] EITEL, W.: „Structural conversions in crystalline systems and their importance for geological problems.“ — The Geological Society of America, New York.
- [12] FÜCHTBAUER, H. u. GOLDSCHMIDT, H.: „Ein Zechsteinanhydrit-Profil mit Einlagerungen von Montmorillonit und einer abweichenden Serpentinvarietät.“ — Heidelberger Beitr. Miner. Petrogr. **5** (1956), 187—203.
- [13] GUINIER, A.: „Nouvelle interprétation des diagrammes à 'side bands'.“ — Acta metall. **3** (1955), 510.
- [14] HARGREAVES, M. E.: „Modulated structures in some copper-nickel-iron alloys.“ — Acta Cryst. **4** (1951), 301—309.
- [15] HASHIMOTO, H. u. UYEDA, R.: „Detection of dislocation by the moiré pattern in electron micrographes.“ — Acta Cryst. **10** (1957), 143.
- [16] HASHIMOTO, H. u. YOTSUMOTO, H.: Nature, Lond. **183** (1959), 1001.
- [17] HENDRICKS, S. B. u. TELLER, E.: „X-ray interference in partially ordered layer lattices.“ — J. Chem. Phys. **10** (1942), 147—167.
- [18] KORITNIG, S.: „Über Gymnit (Deweylith) von Fleims und Kraubath.“ — Festschrift zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. ANGEL.
- [19] KUNZE, G.: „Zur Röntgenstreuung an unvollständigen zylindrischen Gittern I und II.“ — Acta Cryst. **9** (1956), 841—847, 847—854.
- [20] — „Die gewellte Struktur des Antigorits I.“ — Z. Krist. **108** (1956), 82—107.
- [21] — Fortschr. Miner. **35** (1957), 46—48 (Referat auf DMG-Tagung Marburg 1956).

- [22] — „Die gewellte Struktur des Antigorits II.“ — Z. Krist. **110** (1958), 282—320.
- [23] — „Innere Gestaltanalyse.“ — Fortschr. Miner. **35** (1958), 159—161; Phys. Verh. **8** (1957), 74.
- [24] — „Fehlorderungen des Antigorits.“ — Z. Krist. **111** (1959), 190—212.
- [25] — „Zur Bildung diskreter Überstrukturvarianten der antigoritischen Serpentine.“ — Fortschr. Miner. **37** (1959), 50—54 (Referat auf DMG-Tagung Hamburg 1958).
- [26] MENTER, J. W.: „The electron microscopy of crystallattices.“ — Advances in Phys. **7** (1958), 299—348 [s. auch Proc. Roy. Soc. A **236** (1956), 119].
- [27] MITSUICHI, T., NAGASAKI, H. u. UYEDA, R.: Proc. Imp. Acad. Japan **27** (1951), 86.
- [28] NEIDER, R.: 1957, Electron Microscopy. Proc. of Stockholm Conf. 1956, S. 93.
- [29] NOLL, W., KIRCHER, H. u. SYBERTZ, W.: „Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche von Silikaten mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen.“ — Kolloid-Z. **157** (1958), 1.
- [30] PASHLEY, D. W., MENTER, J. W. u. BASSETT, G. A.: Nature London **179** (1957), 752.
- [31] RANG, O.: „Ferninterferenzen von Elektronenwellen.“ — Z. Phys. **136** (1953), 465—479.
- [32] RANG, O. u. POPPA, H.: „Ferninterferenzen von Elektronenwellen als ABBESche ‚Objekte‘.“ — Z. Phys. **153** (1959), 643—652.
- [33] ROY, D. M. u. ROY, R.: „An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals.“ — Amer. Miner. **39** (1954), 957—975.
- [34] SEKI, Y.: J. Phys. Soc. Japan **6** (1951), 534 und **8** (1953), 149.
- [35] STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen, 3. Aufl., Leipzig 1957, Akad. Verlagsges., S. 322—324, Übersicht S. 326/327.
- [36] WHITTAKER, E. J. W. u. ZUSSMAN, J.: „The characterization of serpentine minerals by x-ray diffraction.“ — Miner. Mag. London **31** (1956), 107—126.
- [37] WILSON, A. J. C.: „Imperfections in the structure of cobalt, II. Mathematical treatment of proposed structure.“ — Proc. Roy. Soc. London A **180** (1942), 277—285.
- [38] — „X-ray optics.“ (The diffraction of x-rays by finite and imperfect crystals.) — Methuens Monogr. on phys. subjects, Methuen + Co. Ltd. London.
- [39] ZUSSMAN, J., BRINDLEY, G. W. u. COMER, J. J.: „Electron diffraction studies of serpentine minerals.“ — Amer. Miner. **42** (1957), 133—153.
- [40] ZUSSMAN, J.: „Investigation of the crystal structure of antigorite.“ — Miner. Mag. London **30** (1954), 498—512.
- [41] ZUSSMAN, J. u. BRINDLEY, G. W.: „Serpentines with 6-layer orthohexagonal cells.“ — Amer. Miner. **42** (1957), 666—670.
- [42] CASTAING, R.: These (1951), Publ. ONERA, Laboratoires 1956, Nr. 17 u. 55.
- [43] CASTAING, R. u. DESCAMPS, J.: J. Phys. Radium **16** (1955), 304.
- [44] PHILIBERT, J. u. CRUSSARD, C.: „Applications du microanalyseur à sonde électronique à la recherche sidérurgique.“ — Rev. Metallurg. **53** (1956), 461—470.
- [45] KUNZE, G.: „Electron Diffraction and Moiré-patterns of the waved Superlattice of Antigorite“ — Acta Crypt. **13** (1960) 1093.

Tafelerklärungen

Tafel 7

Abb. 9. Diffuse Reflexe durch eindimensionale Schichtfehlordnung

- a) Drehaufnahme des Antigorits von der Burgumer Alpe (Drehung um die A-Achse):
 b) Schematische Darstellung der Reflexe (H2K), die ausgezogenen Linien geben die streak-Lage an (zur Reflexverschiebung s. Abb. 8)
 c) WEISSENBERG-Aufnahme (equiinclination) mit den Reflexen $\{2kl\}^1$, hierzu wurde nicht nur eine einzige Schicht, sondern eine ganze Schichtgruppe mit dicht zusammenliegenden Reflexen ausgeblendet (Drehung um die A-Achse).

Abb. 10. Elektronenbeugungsbild des Antigorits der Burgumer Alpe:

- a) $A = A_{17} = 43,4 \text{ \AA}$ b) $A = A_{16} = 40,8 \text{ \AA}$

(Korrektur wurde gemäß Abb. 8 vorgenommen, dies gilt auch für die folgenden elektronenoptischen Beugungsbilder, soweit erforderlich).

Tafel 8

Abb. 11. Elektronenbeugungsbild des Antigorits Zermatt-Schweiz:

- a) $A = A_{15} = 38,8 \text{ \AA}$
 b) $a = 5,32 \text{ \AA}$ („Gemeiner Antigorit“)
 c) $A = A_{17} = 43,1 \text{ \AA}$ (Rympfischhorn bei Zermatt).

Abb. 12. Elektronenbeugungsbild des Antigorits von Kraubath: $A = A_{14} = 35,5 \text{ \AA}$

Abb. 13. Elektronenbeugungsbild des Serpentin (Antigorit) New Jersey: $A = A_{16} = 41,0 \text{ \AA}$

Tafel 9

Abb. 14. Elektronenbeugungsbild des Serpentin (Antigorit) von Oberitalien, Beimen-
 gung von etwas Chrysotil: $A = A_{19} = 48,5 \text{ \AA}$

Abb. 15. Elektronenbeugungsbild des Pikrosmins von Wurlitz/Fichtelgebirge:

a) $A = A_{16} = 40,7 \text{ \AA}$ b) $a = 5,53 \text{ \AA}$ („Gemeiner Antigorit“), außerdem tritt Chrysotil auf.

Abb. 16. Elektronenbeugungsbild des Bowenits von Neuseeland: $A = A_{13} = 32,7 \text{ \AA}$

Abb. 17. Elektronenbeugungsbild des „Antigorits“ von Preg: a) $a = 5,32 \text{ \AA}$ („Gemeiner Antigorit“) b) Zwilling ?

Tafel 10

Abb. 50. Moiré-Streifen durch Superposition von zwei Strichgittern mit gleicher Gitter-
 konstante: a) $D(8^\circ)D$ gemäß (16)

b) $D(5^\circ)D$ gemäß (16)

c) $D(28^\circ)D$ gemäß (16).

(Man verwechsle das Moiré-Element D von Abb. 49 nicht mit der Moiré-Periode D von Gl. (4a)!)

Abb. 51. Moiré-Streifen durch Superposition von zwei Strichgittern, von denen das
 eine eine Zone mit der Gitterkonstanten des anderen hat (E von Abb. 49):

a) $D(22^\circ)E$ gemäß (16)

b) $D(-7^\circ)E$ gemäß (16)

c) $C(14^\circ)E$ gemäß (16).

Man sieht, wie die Moiré-Streifen ähnlich wie ein Lichtstrahl an einer planparallelen Glasplatte beim Eintritt in die und Austritt aus der Zone mit der kleineren Gitterkonstanten gebrochen werden und, gegeneinander versetzt, vom anderen Ufer der Zone aus parallel weiterlaufen.

Tafel 11

Abb. 52. Superposition eines Strichgitters und eines „Knickbandes“:

$D(27^\circ)G$ gemäß (16).

Man erkennt hier die Abstandsanomalie der Moiré-Streifen im Gebiet der Knicke von G (Abb. 49).

Abb. 53. Superposition zweier Strichgitter, von denen eines eine in der Längsausdehnung begrenzte D-Zone hat (F von Abb. 49):

a) $D(21^\circ)F$ gemäß (16)

b) $C(22^\circ)F$ gemäß (16).

Man erkennt, daß die Moiré-Streifen im Gebiet der eingelagerten Zone gebrochen werden, und an der Zonengrenze „frei enden“. Die Größe der Zone ist daraus bestimmbar.

Abb. 54. Superposition von zwei Strichgittern, von denen jedes eine D-Zone hat (E in Abb. 49):

a) $E(28^\circ)E$ gemäß (16)

b) $E(13^\circ)E$ gemäß (16)

c) $E(4,5^\circ)E$ gemäß (16).

Abb. 55. Superposition gewellter Strichgitter:

a) $A(2,5^\circ)A$ gemäß (16)

c) $A(17^\circ)A$ gemäß (16)

b) $A(7,5^\circ)A$ gemäß (16)

d) $A(14^\circ)B$ gemäß (16).

Die querunterteilten geradlinigen (Haupt-)Moiré-Streifen von c) sind infolge von kleinen Zeichnungengenauigkeiten etwas „verwackelt“. In d) gibt es zwischen den gewellten Moiré-Streifen keine geradlinigen mehr. Man verwechsle nicht das Element A von Abb. 49 mit der Überperiode A!

Tafel 12

Abb. 56. Antigorit von der Burgumer Alpe (ABA in Tab. 4):

a) Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme nach einiger Durchstrahlungsdauer (Siemens-Elmiskop I), Gesamtvergrößerung 26 700 : 1

b) Beugungsbild von a) am Anfang der Durchstrahlung (kein Einkristall), Überperiode $A = A_{19} = 48,3 \text{ \AA}$

c) Nachvergrößerter Ausschnitt von a) mit Gesamtvergrößerung 133 000 : 1.

Tafel 13

Abb. 57. Serpentin von Oberitalien (Antigorit SOI in Tab. 4). Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme (Siemens-ÜM 100), Gesamtvergrößerung 184 000 : 1. Das zugehörige Beugungsbild zeigt eine Überperiode $A = A_{19} = 48,7 \text{ \AA}$.

Tafel 14

Abb. 58. Serpentin von Kraubath (Antigorit SK in Tab. 4):

a) Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme (Siemens-ÜM 100), Gesamtvergrößerung 31 500 : 1

b) Ausschnitt aus einem Beugungsbild von a) mit der Überperiode $A = A_{15} = 38,1 \text{ \AA}$

c) Optisch nachvergrößertes Teilgebiet von a), Gesamtvergrößerung 153 000 : 1.

Tafel 15

Abb. 59. Antigorit von Zermatt (AZ in Tab. 4). Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme (Siemens-ÜM 100), Gesamtvergrößerung 184 000 : 1; das zugehörige Beugungsbild zeigt keine Überstruktur (vgl. Abb. 11).

Tafel 16

Abb. 60. Pikrosmin von Wurlitz/Fichtelgebirge (PiWuF in Tab. 4):

a) Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme (Siemens-ÜM 100), Gesamtvergrößerung 28 000 : 1

b) Optisch nachvergrößertes Teilgebiet von a), Gesamtvergrößerung 138 000 : 1. Das Beugungsbild zu a) zeigt die Überperiode $A = A_{15} = 38,0 \text{ \AA}$.

Fortschr. Miner.	39	2	325	Stuttgart, September 1961
------------------	----	---	-----	---------------------------

Bericht über die 6. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1. und 2. März 1961 in Hamburg

Die Diskussionstagung wurde auf Einladung und unter Leitung von Herrn H. RAETHER veranstaltet. Es wurden 162 Tagungsteilnehmer registriert.

An der Mitgliederversammlung, die am 1. März 1961 um 18 Uhr begann, nahmen 85 Mitglieder, darunter 3 Mitglieder der Sektionsleitung, teil. Nach einem Bericht über die Tätigkeit der Sektion in den vergangenen Jahren wurden folgende Wahlen durchgeführt:

Zum Sektionsleiter wurde Herr G. E. R. SCHULZE (Dresden), zum stellvertretenden Vorsitzenden Herr H. RAETHER (Hamburg), zu Mitgliedern des Nationalkomitees wurden

in Gruppe A die Herren H. BETHGE (Halle) und H. PEIBST (Berlin)

in Gruppe B die Herren G. BORRMANN (Berlin) und E. HELLNER (Kiel)

in Gruppe C Herr R. HOSEMANN (Berlin)

gewählt. Das neue Nationalkomitee hat damit folgende Zusammensetzung:

Gruppe A: BETHGE, DORNBERGER-SCHIFF, KLEBER, PEIBST

Gruppe B: BORRMANN, BRILL, HELLNER, JAGODZINSKI

Gruppe C: HOSEMANN, LAVES, THILO.

Die nächste Tagung wird im Jahre 1964 stattfinden. Als Tagungsort wurde einstimmig Dresden gewählt.

Der Mitgliederbeitrag wurde durch Beschluß der Mitgliederversammlung ab 1962 auf DM 5.— pro Jahr erhöht.

Fortschr. Miner.	39	2	326—334	Stuttgart, September 1961
------------------	----	---	---------	---------------------------

Zusammenfassende Vorträge

G. E. BACON (Harwell): **Neutron Diffraction (The general principles and some recent applications in physics and chemistry).**

H. BETHGE (Halle): **Oberflächenstrukturen im elektronenmikroskopischen Bild und ihre Beziehung zu Kristallbaufehlern.**

W. HOPPE (München): **Theorie und Praxis der Strukturanalyse mit diffuser, an Wärmewellen in Molekulkristallen abgestreuter Röntgenstrahlung.**

Es wird gezeigt, daß eine unter den Annahmen der BORNSchen Gitterdynamik entwickelte Theorie der diffusen Temperaturstreuung in größerer Entfernung von starken reziproken Gitterpunkten zu Formeln führt, welche phänomenologisch den Formeln der Streuung eines aus den Molekeln des Kristalles aufgebauten, orientierten Gases sehr ähnlich sind. Es läßt sich daher die diffuse Temperaturstreuung zur Untersuchung der Molekelstruktur anwenden. Die Methode wird an Beispielen von Strukturanalysen organischer Molekel demonstriert.

M. DRECHSLER (Berlin): **Die Untersuchung von Kristalloberflächen mit Feldionenmikroskopen atomarer Auflösung.**

Es wurde versucht, einen Überblick über einige der kristallographischen Untersuchungen zu geben, die sich heute mit Hilfe von Feldionenmikroskopen nach ERWIN W. MÜLLER durchführen lassen. Lokale Vergrößerungen innerhalb einer Aufnahme schwanken um einen Faktor 4. Nach Durchführung von Korrekturen können Abstände zwischen einzeln sichtbaren Atomen mit einem Fehler von ± 5 bis 10 % bestimmt werden. Aus Feldionenmikroskop-Aufnahmen kann die Struktur der Elementarzelle ermittelt werden, bisher jedoch nur für die wenigen Metalle, die mit atomarer Auflösung abgebildet wurden. Interessanter ist wohl die Untersuchung von Kristallbaufehlern. An Beispielen wurden behandelt: Versetzungen, Vortäuschung von Versetzungen, Leerstellen, Oberflächenfehler wie z. B. die Erzeugung von Leerstellen durch das Feld, Änderungen der Oberflächenstruktur durch das Feld, das Auftreten von Gipfellagen, ein lokaler Platzwechsel von Wolframatomen im Feld bei 20° K, Zurückführung des Feldplatzwechsels auf Kräfte zwischen induzierten Dipolen, Gitterdeformationen.

Kurzvorträge

W. HASE und K. KLEINSTÜCK (Dresden): **Berechnung der Kollimationsverhältnisse für das Neutronendiffraktometer bei Berücksichtigung der Totalreflexion.**

Die Berechnung des Einflusses der Totalreflexion an Kollimatorlamellen auf die Linien-Intensität und -Halbwertbreite in Neutronenbeugungsdiagrammen zeigt, daß durch die Totalreflexion keine Diagrammverschlechterung zu erwarten ist, da die Reflexintensität merklich anwächst, die Halbwertbreite jedoch fast unverändert bleibt, solange die Kollimationswinkel nicht kleiner als etwa 10' sind (Stahllamellen; Neutronenenergie 0,06 eV). Die Vergrößerung der Intensitäten erfolgt für alle Reflexe im gleichen Verhältnis, so daß bei der Berechnung der Reflexintensität ein Korrekturfaktor zur Berichtigung der Totalreflexion nicht erforderlich ist.

W. HASE und K. KLEINSTÜCK (Dresden): **Parameter für die Diagrammgüte in Neutroneninterferenzdiagrammen.**

1. Intensität und Schärfe der Pulverreflexe werden maßgeblich durch die Kollimation beeinflusst. Für kleine Reflexionswinkel sind die Kombinationen $\alpha_1, \alpha_2 > \alpha_3$, für große die Kombinationen $\alpha_1, \alpha_2 < \alpha_3$ am günstigsten ($2\alpha_1 =$ Öffnungswinkel eines Kollimators). 2. Die Verwendung von 2 anstelle von 3 Kollimatoren verschlechtert bei geeigneter Wahl der α_i die Diagrammbeschaffenheit nicht; für einen Reflex und vorgegebene Intensität kann mit nur 2 Kollimatoren die gleiche kleinste Halbwertbreite wie mit 3 Kollimatoren erreicht werden. 3. Eine nichtkonstante Intensität über den Primärstrahlenquerschnitt beeinflusst die Intensitäten. Für zylindrische Proben resultieren mit der üblicherweise angewandten Absorptionskorrektur Fehler auch in den Intensitätsverhältnissen, die wesentlich größer als die Unsicherheit bei der Intensitätsmessung sein können.

M. BETZL und K. KLEINSTÜCK (Dresden): **Über einige neuartige Elemente zur Steuerung und Registrierung für ein Neutronendiffraktometer.**

Das im Z. f. K. Rossendorf aufgebaute Diffraktometer zeichnet sich durch folgende Elemente aus: Die Abtastung des Präparatreises erfolgt in nichtäquidistanten Schritten unter Verwendung eines lichtelektrischen Impulskreises für die Registrierung der Schwenkarmstellung (Ablesegenauigkeit $\pm 0,3'$). Für dichte Meßpunktfolge innerhalb kleiner Winkelbereiche sorgt ein mechanischer Nonius, der Schritte von $2'$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2'$ erlaubt. Der Nonius wird charakterisiert durch die Zweiteilung des Schwenkarmes und eine Stufenscheibe, die das obere gegen das untere Armteil dreht. Der automatisierte Meßplatz registriert die Impulszahlen im Meßkreis, im Monitorkreis, im Störkreis, die Meßzeit und die Schwenkarmstellung. Diese Werte werden gedruckt. Bei Absolutmessungen dient eine in den Zählrohrabschirmbehälter einsetzbare Po-Be-Quelle als Eichnormal.

K. KLEINSTÜCK und D. SIPPEL (Dresden): **Über die Verwendbarkeit von Filtern zur Unterdrückung starker γ -Komponenten, vor allem in Hinblick auf die Neutronenbeugung.**

Zur Schwächung der relativ starken γ -Strahlung bei einem möglichst geringen Verlust an thermischen Neutronen wurden in einem Experimentierkanal des Leichtwasser-Reaktors im Z. f. K. Rossendorf Bi-Filter verschiedener Dicke erprobt und die Schwächung der γ -Strahlen und der thermischen Neutronen sowie die Veränderung des Neutronenspektrums gemessen. 130 mm Bi reduziert die γ -Strahlung auf 3,3 % und die thermischen Neutronen auf 20 %. Das thermische Neutronenspektrum erfährt praktisch keine Veränderung. Im Interesse guter Filterwirkung muß das Bi möglichst nahe der aktiven Zone angeordnet werden. Durch die Verwendung eines Bi-Filters bei Neutronenbeugungsexperimenten wird der Meßuntergrund und der Abschirmungsaufwand zum Zwecke des Strahlenschutzes erheblich verringert.

F. SIRACH (Augsburg): **Neutronenbeugungsanlage universeller Anwendbarkeit.**

Es wird eine Neutronenbeugungsanlage beschrieben, die für die Drehkristall- und die Pulvermethode anwendbar ist. Die Wellenlänge kann durch Winkeländerung und Austauschbarkeit des Monochromators variiert werden. Der Meßvorschub des Zählrohres erfolgt diskontinuierlich mit wählbarer Verweilzeit und Reproduzierbarkeit jeder Winkelstellung. Durch Einbau eines elektrischen Antriebes ist eine vollautomatische Programmsteuerung möglich. Das Gerät kann auch für automatische Variation der Wellenlänge eingerichtet werden.

Ferner ist die Erweiterung zum Dreikristallspektrometer mit drei unabhängigen Antrieben möglich.

J. LECIEJEWICZ (Warszawa): **Strukturuntersuchung von Tellurdioxyd mit thermischen Neutronen.**

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung nach der Pulvermethode von tetragonaler Modifikation des Tellurdioxydes ergab neue Parameter für Tellur- und Sauerstoffatome. Die C-Achse der Elementarzelle muß verdoppelt werden. Die Raumgruppe ist $P4_22_1$ oder $P4_32_12$. Die Struktur wurde durch sukzessive Näherung verfeinert und besteht aus zwei Ketten, die in der Ebene (110) und (110) in der Richtung [001] liegen. Das Koordinationspolyeder des Tellurs ist eine verzerrte tetragonale Pyramide, mit zwei Sauerstoffatomen in der Entfernung 1.91 Å und zwei weiteren in 2.09 Å.

DIETRICH MEINHARDT (Düsseldorf): **Zur Theorie der Streuung thermischer Neutronen am idealen Kristall.**

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für die elastische Streuung thermischer Neutronen am idealen Kristall wird unter Verwendung eines Pseudo-Potentials für das Gitter durch den Ansatz zweier ebener Wellen zwischen je zwei Netzebenen gelöst. Für einen Kristall mit N unendlich ausgedehnten Netzebenen parallel zur Kristalloberfläche sind 2 N konstante Amplituden der ebenen Wellen zu berechnen. Zu ihrer Bestimmung werden 2 N Gleichungen hergeleitet, die sich als Rekursionsformeln in Matrixform schreiben lassen. Ihre Auflösung ergibt die Amplituden der gestreuten und der durchgehenden Welle und damit das Reflexionsvermögen und Transmissionsvermögen des Kristalles. Der Erhaltungssatz der Energie ist streng erfüllt.

F. HILBERT (Rossendorf): **Abtragungseffekte an Festkörperoberflächen durch Ionenbeschuß.**

Mit 40 keV-Magnesium-Ionen beschossene Kupfer- und Graphitoberflächen werden licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Der Beschuß führt innerhalb relativ störungsfreier Kristallbereiche polykristalliner Proben zur Bildung einer Oberflächenstruktur, die aus Mikrofurchen besteht, welche sich während des Beschusses vertiefen. Sie sind in Form und Größe abhängig von der jeweiligen Kristallgitterorientierung an der Probenoberfläche und verlaufen stets annähernd parallel zur Projektion der Einschubrichtung auf die Probenoberfläche. Der Vertiefungsprozeß der Mikrofurchen sowie die maximale Abtragung (Zerstäubung) der Oberfläche bei bestimmtem Einfallswinkel der Ionenstrahlen können mit der Theorie fokussierender Stoßprozesse von SILSBEE und LEIBFRIED erklärt und durch mathematische Überlegungen begründet werden.

M. DRECHSLER (Berlin): **Über Gitterdeformationen an der Oberfläche von kubisch raumzentrierten und flächenzentrierten Kristallen.**

Betrachtungen über Deformationen des Gitters an Einkristallflächen zeigten, daß solche Deformationen stets flächenspezifisch sein sollten. Während bei kubisch flächenzentrierten Kristallen beispielsweise an (001)-Flächen Dilatationen zu erwarten sind, sollten an (111)-Flächen stets Kontraktionen vorhanden sein. Neben diesen Deformationen normal zur Oberfläche sind an einigen Flächen auch tangentielle Deformationen zu erwarten, die näherungsweise berechnet werden. Zur Veranschaulichung der Deformationen sowie zur Kontrolle der Berechnungen wurden Kristallmodelle entwickelt, bei denen die Lage der Gitterpunkte durch Federkräfte bestimmt wird. Die normalen Deformationen stimmen qualitativ mit Elektroneninterferenz-Messungen der Gitterkonstanten an Ag und Au (BOSWELL, MEYERHOFF) überein. Tangentielle Deformationen an W, die in der Richtung mit den Berechnungen übereinstimmen, konnten durch Auswertung von Feldionenmikroskop-Aufnahmen nachgewiesen werden. Es gibt Hinweise dafür, daß solche Deformationen das Kristallwachstum, die Diffusion, die Adsorption und die Epitaxie beeinflussen.

THEO HAHN (Frankfurt/Main): **Messung der Röntgenintensitäten kleiner Einkristalle mit Zählrohren.**

Ziel der Arbeiten ist eine genaue Methode zur Messung einer großen Zahl von Reflexen eines kleinen Einkristalles¹⁾. Die wesentlichen Effekte hierbei (Divergenz der Strahlung, Mosaikbreite des Kristalls, „weiße“ Strahlung etc.) lassen sich am besten durch Kombination von zwei Betrachtungsweisen übersehen: Darstellung im reziproken Gitter und Faltungsanalyse der Spektrallinie und der verschiedenen Kristall- und Blendenfunktionen. Vor allem wurde Wert auf die Erfassung der zwei Untergrundsarten (allgemeiner Streu- und weißer Beugungsuntergrund) gelegt. Zur Korrektur wurde eine graphische²⁾ und eine numerische Methode mit Hilfe eines Impulszahl Druckers entwickelt. Eine ausführlichere Darstellung der Methodik soll in dieser Zeitschrift erfolgen.

¹⁾ Siehe: HAHN, TH.: Fortschr. Miner., **38** (1960) 193—194.

²⁾ FISCHER, K. u. HAHN, TH.: Z. Krist. (im Druck).

M. HORSTMANN und G. MEYER (Hamburg): **Messung dynamischer Einflüsse auf die Elektronenbeugungsintensitäten polykristalliner Aluminiumschichten.**

Mit einer Gegenfeldanordnung wurden die Intensitäten der elastisch und unelastisch in einer polykristallinen Aluminiumfolie gestreuten Elektronen gemessen (Naturwiss., **48**, 41, 1961). Die relativen Ringintensitäten lassen sich für Elektronenenergien zwischen 20 und 50 keV durch die kinematische Theorie beschreiben, wenn die Kristallite in der Folie kleiner als 80 Å sind. Bei der elastischen Streuung an größeren Kristalliten treten systematische Abweichungen von den kinematischen Intensitätswerten auf, die sich quantitativ durch die Zweistrahl-näherung der dynamischen Theorie beschreiben lassen. — Der Einfluß der unelastischen Streuung besteht in einer Erhöhung des kontinuierlichen Untergrundes und einer Verbreiterung der Interferenzringe, die bei Kristallitgrößen oberhalb 100 Å mehr als 20 % beträgt.

G. ROHDE und K. L. WEINER (Karlsruhe): **Röntgenographische Untersuchungen an den Suboxyden des Siliziums.**

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist bis heute unsicher, ob SiO (und Si₂O₃) im festen Zustande definierte Verbindungen sind. Beide Substanzen konnten bisher nicht kristallin dargestellt werden. Verbreitete Literaturangaben über „kristallines SiO“ beruhen auf Fehldeutungen bei der Auswertung von Röntgendiagrammen. Zur Klärung der Frage, ob das — in der Dampfphase sicher existente — SiO-Molekül bei der Kondensation sofort in Si und SiO₂ disproportioniert oder ein (metastabiles) SiO-Glas bildet, wurden Glühversuche unter Ar an technischem SiO unternommen. Die Temperatursprodukte wurden quantitativ röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Phasenanalyse sprechen für einen homogenen, metastabilen oder instabilen Glaszustand des technischen SiO. Folgender kinetischer Ablauf der Entglasung wurde ermittelt:

1. $\text{SiO}_{\text{Glas}} \xrightarrow[\text{< 50 Å}]{> 700^\circ \text{ C}} \text{Si}_{\text{Krist}} + \text{SiO}_2 \text{ Glas}$
2. a. $\text{SiO}_2 \text{ Glas} \xrightarrow{> 1100^\circ \text{ C}} \text{SiO}_2 \text{ Cristobalit}$
 b. gleichzeitig Wachstum der Si-Bereiche.

Über analoge qualitative Röntgenuntersuchungen am Si₂O₃ und über UR-Untersuchungen am SiO wurde kurz berichtet.

H. BECKMANN (Bonn): **Besonderheiten des Kristallwachstums von K-Al- und K-Cr-Alaun.**

Nachdem sich in früheren Versuchen ergeben hatte, daß die Vorgeschichte einer wässrigen Kupfer(II)chlorid-Lösung einen erheblichen Einfluß auf das Kristallwachs-

tum des $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ besitzt, wurden ähnliche Versuche an K-Al- und K-Cr-Alaun unternommen.

Resultat: Bei K-Cr-Alaun ist die Wachstumsgeschwindigkeit eines Alaun-Einkristalls nur mittelbar von der Übersättigung abhängig, sie wird weitgehend durch den Strukturzustand der Mutterlösung bestimmt. Der Grund hierfür ist in der starken Komplexbildungstendenz des Cr^{3+} zu sehen. Dementsprechend verhalten sich K-Al-Alaun-Lösungen anders, bei ihnen geschieht die Gleichgewichtseinstellung in der Lösung so rasch, daß Wachstumsanomalien auf Grund einer Vorbehandlung der Lösung weit weniger zu beobachten waren.

L. ICKERT (Berlin): **Über orientierte Aufwachsungen von Alanin auf Glimmer.**

L-Alanin scheidet sich bei Sublimation auf Glimmer gewöhnlich in orientierten Nadeln ab; unter geeigneten Bedingungen läßt sich nachweisen, daß diese Orientierung nicht unmittelbar vom Träger bestimmt ist, sondern durch eine plättchenförmige Erstabscheidung von Alanin vermittelt wird, die zu den Nadeln in bestimmten Relationen steht, die auch eine Unterscheidung von D- und L-Alanin im Aufwachsungsbild gestatten.

Bemerkenswert ist, daß DL-Alanin nur bei Vorhandensein von Keimen des D- oder L-Alanin auf Glimmer orientiert. Diese Tatsache muß bei der Diskussion des Verwachsungsmechanismus berücksichtigt werden, besonders da DL- und L-Alanin metrisch und chemisch weitgehend analog sind und ein einfacher Vergleich der Metrik von Gast und Träger nicht zum Ziel führen kann.

H. PEIBST (Berlin): **Entstehung wachstumsbedingter Kristallfehler bei der Kristallisation aus der Schmelze.**

Um die Bildung von Versetzungen, Korngrenzen usw. beim Wachstum erklären zu können, wird der Versuch unternommen, das Kristallwachstum durch einen Fehlordnungsmechanismus zu beschreiben. Dabei wird angenommen, daß sich zwischen Kristall und Schmelze eine orientierte Übergangsschicht ausbildet, in der eine höhere Gleichgewichtsfehlordnung herrscht als im Kristall. Die Ausscheidung dieser ist der eigentliche Kristallisationsprozeß. Die mathematische Behandlung des Problems führt auf Wachstumsformeln, die den bekannten ähnlich sind. Die Aussagen der Theorie wurden experimentell bestätigt.

B. ECKSTEIN (Berlin): **Glaszustände.**

Die Struktur der Gläser wird aufgefaßt als ableitbar aus der Struktur des entsprechenden Kristalls durch starke metastabile Übersättigung des FRENKEL-Fehlorderungsgrads. „Glasbildner“ zeichnen sich damit durch niedrige FRENKEL-Fehlorderungsenergie aus, die gegebenenfalls durch Netzwerkänderer weiterhin herabgesetzt wird. Eine Clusterbildung der Defekte bewirkt neben einer Tendenz zur Struktur des „Kristallitglases“ im Sinn LEBEDEWS im Mehrkomponentenglas chemische Mikroheterogenität. Wachstumskinetisch kann die Tendenz zur Clusterbildung aus der PEIBSTschen Theorie der Kristallisation abgeschätzt werden. — Im Hochpolymerglas bezieht sich die Fehlordnung auf niedrigmolekulare Baueinheiten; Konzentration und Verteilung der Defekte können auf die Verteilungsfunktion der Hochpolymeren umgerechnet werden.

K. KLEINHENZ und W. RIESSLER (Köln): **Elektronenmikroskopische Beobachtung von Versetzungen in Halbleitern.**

Durch Kathodenzerstäubung in Argon wurden Kristalle aus Germanium und Silizium abgetragen, bis sie sich elektronenmikroskopisch durchstrahlen ließen. Man beobachtet stets eine Körnigkeit, die auf die Präparationsmethode zurückzuführen ist und auf Gitterstörungen in den obersten Atomlagen beruht. In Germanium wird infolge der Erwärmung bei größeren Elektronenstrahlintensitäten beobachtet, wie sich die Störungen zusammenlagern, vorwiegend zu länglich geformten Versetzungsschleifen.

Bei noch stärkerer Erwärmung heilen die Störungen aus. Daneben findet man, besonders bei plastisch verformtem Material, Schatten von Versetzungen in verschiedener Anordnung.

H. J. MEYER (Bonn): **Diffusion in oberflächennahen Bereichen von Einkristallen.**

H. KORITKE (Hamburg): **Über die Struktur dünner Fe- und Ni-Schichten auf Cu-Einkristall-Unterlagen.**

Auf Cu-Einkristall-Unterlagen von 400° C schlagen sich Fe und Ni in dünner Schicht orientiert nieder. Das Fe hat dabei die in diesem Temperaturbereich gewöhnlich nicht stabile γ -Modifikation, deren Gitterkonstante (erhalten aus Extrapolation) normalerweise um 0,9 % kleiner ist als die von Cu. Ni hat eine um 2,6 % kleinere Gitterkonstante. Die Fe-Gitterkonstante gleicht sich bis zu 80 AE dicken Schichten bis auf 0,2 % (Meßgenauigkeit) der des Cu an. In Ni-Schichten findet ein allmählicher Übergang des Gitterabstandes von Cu zu Ni statt. Die Gitterkonstante von reinem Ni wird erst in 200 bis 300 AE dicken Schichten an der Oberfläche erreicht; der Übergang ist stark temperaturabhängig und beruht auf Substitutionsmischkristallbildung durch Diffusion.

E. BRUN, S. HAFNER, P. HARTMANN und F. LAVES (Zürich): **Paramagnetische Kernresonanz von Al^{27} in Spinell (MgAl_2O_4).**

Die Existenz von 5 Al^{27} -Resonanzfrequenzen in natürlichem Spinell und deren Frequenzlagen ergeben, daß die meisten Al-Ionen einen Gitterkomplex mit Punktsymmetrie D_{3d} (oktaedrische Zwischenräume der Sauerstoffpackung) besetzen. Aus den Frequenzen kann der Gradient des elektrischen Kristallfeldes am Ort des Al-Kerns bestimmt werden (10,1 Volt/cm²). Intensitätsvergleiche mit den Signalen eines synthetischen Korunds zeigen, daß sich 80 ± 10 % Al in den erwähnten Zwischenräumen befindet und nicht deformierte Kristallfelder anzeigt. Die restlichen Al-Ionen sitzen entweder in tetraedrischen Zwischenräumen (Punktsymmetrie T_d) oder in oktaedrischen Zwischenräumen mit deformierten Kristallfeldern. Die Deformation wird der etwas ungeordneten Mg/Al-Verteilung zugeschrieben. Erhitzte natürliche sowie synthetische Spinelle haben deformiertere Kristallfelder und somit eine erhöht ungeordnete Kationenverteilung.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie.

K. RECKER (Bonn): **IR-Untersuchungen an reinen und U-haltigen NaF-Einkristallen.**

Im Hinblick auf eine spätere Analyse der Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Elektronenbandenspektren) der partiell-isomorphen Mischkristalle $\text{NaF-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{LiF-Li}_2\text{UO}_4$ ¹⁾ wurde die IR-Absorption von NaF-Einkristallen ohne und mit Zusatz von NaOH, NaOD, Na_2CO_3 , NaHF_2 und von $\text{NaF-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ -Mischkristallen näher untersucht. Wie die IR-Spektren zeigen, enthalten die in normaler Atmosphäre gezüchteten NaF-Einkristalle ohne Zusatz immer OH- und CO_3 -Ionen. Bestrahlung der Kristalle mit Röntgenstrahlen führt zur Zerstörung der Carbonatgruppe, zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken im NaF-Gitter und zum Auftreten einer Na-OH-Deformations-schwingung. — Die IR-Spektren der $\text{NaF-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ -Mischkristalle zeigen eine große Anzahl von Absorptionsmaxima, die z. T. als Schwingungen von OH-Gruppen, z. T. als Eigenschwingungen des Uranatkomplexes und als Kombination dieser Schwingungen mit NaF-Gitterschwingungen gedeutet werden können.

¹⁾ NEUHAUS, A. und RECKER, K.: Z. Elektrochemie, **63** (1959) 89—97.

K. DORNBERGER-SCHIFF und P. SEDLACEK (Berlin): **Die Struktur des fehlgeordneten Strontiummetavanadathydrat $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.**

Die Struktur des $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ besteht aus $(\text{VO}_3)_n$ -Ketten, bei denen jedes Vanadium in einer etwas verzerrten 3seitigen Doppelpyramide von 5 Sauerstoffatomen umgeben ist; jede dieser Doppelpyramiden hat je eine Kante mit den beiden benachbarten Doppelpyramiden gemeinsam. Diese Ketten gleichen den von CRIST, CLARK und EVANS für das $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefundenen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Es wurden PATTERSON- und FOURIER-Methoden verwendet; die Koeffizienten wurden z. T. aus den Intensitäten der Maxima auf den diffusen Stäben auf Grund von Überlegungen gewonnen, die die OD-Gruppoidfamilie $\text{Pm}(c)2_1$ $\{2_{1/2}(2_2)n_{1/2,2}\}$ und die Raumgruppe des geordneten Bereichs $\text{P}112_1/b$ (bezogen auf andere Achsen) berücksichtigen.

K. DORNBERGER-SCHIFF und P. SEDLACEK (Berlin): **Neuere Überlegungen zur Methodik der Strukturanalyse von Kristallen mit eindimensionaler Lagefehlordnung und von polysynthetisch verzwilligten Strukturen mit OD-Charakter.**

Deutbare PATTERSON- und FOURIER-Projektionen lassen sich für gewisse Fälle von OD-Strukturen mit ein-dimensionaler Lagefehlordnung erhalten, wenn man die Intensitäten (bzw. Strukturfaktoren) der scharfen Reflexe für sich betrachtet und andererseits Koeffizienten verwendet, die in bestimmter Weise aus den Intensitäten der Maxima auf den diffusen Stäben abgeleitet werden können. Die Formeln für diese Koeffizienten und die Bedeutung der auf diese Weise erhaltenen Projektionen hängt von der Symmetrie, d. h. von der OD-Gruppoidfamilie und eventuell von dem Charakter der geordneten Bereiche ab (siehe vorstehendes Referat).

S. KULPE (Berlin): **Die Kristallstruktur des Lautit.**

Lautit, CuAsS , kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten $a_0 = 11,356 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $b_0 = 3,754 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,453 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Vier Formeleinheiten befinden sich in der Elementarzelle. Es besteht eine geometrische Verwandtschaft des Lautitgitters mit dem Zinkblendegitter, dagegen keine strukturelle Verwandtschaft, wie bisher vermutet wurde. Die Schwefelplätze des Zinkblendegitters können sowohl von Cu, As als auch S-Atomen des Lautit besetzt sein. Dasselbe gilt für die Zinkplätze des Blendegitters. Lautit hat demnach strukturelle Verwandtschaft zum Diamantgitter.

Es gibt folgende Nachbarschaften

Atom	Nachbarn
Cu	1 As 3 S
As	1 Cu 2 As 1 S
S	3 Cu 1 As

Es wurden die Atomparameter und die Winkel zwischen den Atomen bestimmt.

ERNST HÖHNE (Berlin): **Die Kristallstruktur des wasserhaltigen Bariumsilikats — $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.**

Die Substanz kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $\text{P}2_1\text{cn}$ mit den Gitterkonstanten: $a = 8,43 \text{ \AA}$; $b = 12,96 \text{ \AA}$; $c = 15,01 \text{ \AA}$. $Z = 8$. Die Struktur ist ein Orthosilikat. Das Koordinationspolyeder um Ba_1 besteht aus 8 Sauerstoffatomen (bzw. OH oder H_2O). Ba_2 hat 10 Sauerstoffnachbarn (bzw. OH oder H_2O). Beide Polyeder haben in der x-Richtung nach beiden Seiten jeweils eine Dreiecksfläche gemeinsam. In der y-Richtung sind die beiden Polyeder nur durch eine gemeinsame Kante verbunden.

Die Ba-O-Koordinationspolyeder bilden Schichten senkrecht zur z-Richtung. Zwischen diesen Schichten sind die SiO_4 -Tetraeder völlig isoliert eingelagert. Sie haben mit den Ba-O-Koordinationspolyedern keine Ecken gemeinsam.

K. SCHUBERT (Stuttgart): Über einige tetragonale Gitter mit Al-Unterstruktur.

Es wurde die Systematik von Strukturen mit B3 Mehrheitskomponente untersucht. Das Achsverhältnis von In , MgIn_3 und MgIn stimmt gut mit der Erwartung aus der Ortskorrelation für In überein. Die geringe positive Abweichung der c/a -Werte kann als Leerstellenbildung im Elektronengitter gedeutet werden. Im Gegensatz zu diesen Befunden nimmt c/a in der Reihe TiGa_3 , TiGa_2 , Ti_2Ga_3 , TiGa ab bei zunehmender Außen-elektronenkonzentration. Anhand der neu aufgeklärten Strukturen von HfGa_3 , TiGa_3 , HfGa_{3+} (h), ZrGa_3 , HfAl_3 (r), HfGa_2 , TiGa_2 , TiAl_2 , Ti_2Ga_3 , Zr_2In_3 , ZrIn , Mo_3Al_8 wird wahrscheinlich gemacht, daß in diesen Phasen eine zusammengesetzte Ortskorrelation herrscht. Für Ti_2Ga_3 wird ein Ortskorrelationsvorschlag angegeben, der diese Struktur besser zu verstehen gestattet.

F. LIEBAU (Würzburg) und F. WODTCKE (Berlin): Über Darstellung und Kristallstruktur von Phyllo kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Durch Behandlung von $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit H_2SO_4 bzw. organischen Säuren wurden zwei Phyllo kieselsäuren $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (I) bzw. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (II) erhalten:

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (I):	$a = 6.12 \text{ \AA}$	$b = 15.40 \text{ \AA}$	$c = 4.96 \text{ \AA}$
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (II):	$a = 5.79 \text{ \AA}$	$b = 14.58 \text{ \AA}$	$c = 4.96 \text{ \AA}$

Die Struktur der $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (I) wurde durch FOURIER-Synthesen ermittelt und ist isotyp mit $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Sie enthält stark gefaltete Zweierschichten rhombischer Symmetrie. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (II) besitzt eine ganz ähnliche Struktur, die sich von der der $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (I) anscheinend nur durch eine andere Verknüpfung benachbarter Tetraederschichten durch Wasserstoffbrückenbindungen unterscheidet.

G. ALBRECHT (Jena): Zur Kristallstruktur von $\text{Li}(\text{Ti Dipyridyl}_3) \cdot 3,5 \text{ THF}$ und $\text{Li}(\text{V Dipyridyl}_3) \cdot 4 \text{ THF}$.

J. KRAUSSE (Jena): Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von o-Fluorbenzoesäure.

Zum Studium zwischenmolekularer Bindungsverhältnisse substituierter Benzoesäuren wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt. Die Kristall-daten können einer kurzen Originalmitteilung¹⁾ entnommen werden. Für 145 beobachtete $hk0$ -Reflexe wurde $R_1 = 10,9 \%$ und für 34 $0kl$ -Reflexe $R_1 = 13,6 \%$ mit isotropen Temperaturfaktoren erhalten. Der Karboxylwasserstoff, der die $\text{O} \dots \text{H} \cdot \text{O}$ -Brücke dimerer Moleküle bewirkt, ist im Differenzdiagramm nachweisbar. Eine innermolekulare $\text{F} \dots \text{H} \cdot \text{C}$ -Bindung wird aus einer Wasserstoffverschiebung gefolgert. Starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen wurden zwischen Benzolwasserstoff und Sauerstoff bzw. Fluor festgestellt; damit kann der Kristallhabitus sowie ein großer Solvatationseffekt in benzolischer Lösung erklärt werden.

¹⁾ Z. Chem. **1**, 92 (1961).

W. H. BAUR (Göttingen): Die Kristallstruktur des Leonhardtits, $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und des Rozenits, $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Die beiden isotypen Verbindungen kristallisieren in $\text{P2}_1/\text{n}$ mit $a = 5,92 \text{ \AA}$ (5,97), $b = 13,60$ (13,64), $c = 7,91$ (7,98) und $\beta = 90,9^\circ$ (90,4); $Z = 4$. Eingeklammert die Werte der Fe-Verbindung. $hk0$ - und $0kl$ -Daten wurden mit $\text{Mo-K}\alpha$ - und $\text{Ag-K}\alpha$ -

Strahlung auf der Precession-Kamera gesammelt. Aus PATTERSON-Projektionen ließ sich die Struktur lösen und mittels FOURIER- und Differenzsynthesen verfeinern. Die R-Werte für den Leonhardtit sind: $R_{[100]} = 7,0\%$, $R_{[001]} = 8,7\%$; Fe-Verbindung: 6,3 bzw. 6,3 %. Die Mg-(bzw. Fe-)Atome sind oktaedrisch von 4 H_2O und zwei O umgeben. Die H_2O sind jeweils nur einem Mg koordiniert. Die zwei O gehören außerdem jedes zu einem SO_4 -Tetraeder, und zwar so, daß Ringe, bestehend aus zwei SO_4 -Tetraedern und zwei Mg (H_2O) $_4O_2$ -Oktaedern als isolierte Gruppen auftreten. Diese Ringe werden durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. In der Differenzsynthese des Leonhardtits | (100) konnten die Dichtemaxima als Wasserstoffpositionen identifiziert werden. Das $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ ist dem Leonhardtit streng isotyp. Ein abweichender Strukturvorschlag für diese Verbindung (M. SCHMITT, Diss. Heidelberg 1959) ist unrichtig, da er auf einer falschen Raumgruppenbestimmung beruht.

P. ECKERLIN (Aachen): **Die Kristallstruktur der Verbindung $BeSiN_2$ und ihre Analogie zum Chalkopyrit.**

Die Verbindung $BeSiN_2$ entsteht aus Be_3N_2 und Si_3N_4 oberhalb $1650^\circ C$ und läßt sich bei ca. $1950^\circ C$ sublimieren. Sie besitzt eine orthorhombische Überstruktur des Wurtzitgitters mit folgender Beziehung der Gitterkonstanten (a_o und c_o entspr. dem Wurtzit): $a = \sqrt{3} \cdot a_o = 4,98 \text{ \AA}$, $b = 2 \cdot a_o = 5,75 \text{ \AA}$, $c = c_o = 4,67 \text{ \AA}$. Wahrscheinliche Raumgruppe ist C_{2v}^9 , besetzt ist die Punktlage 4 (a) viermal. Diese Überstruktur des Wurtzits ist das Analogon zu der Überstruktur der Zinkblende, die Chalkopyrit besitzt, da in beiden die Metallatome so geordnet sind, daß ihre Stickstofftetraeder Zick-zack-Ketten in den dichtest gepackten Ebenen bilden, die sich in den anderen Richtungen miteinander abwechseln, und da jedes Koordinationstetraeder der Anionen aus je 2 der Metallatome besteht.

Kurzreferate der Vorträge, die auf der 39. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 11.—17. September 1961 in Tübingen/Neckar gehalten werden

E. ALTHAUS und H. G. F. WINKLER (Marburg): **Einfluß von Anionen auf metamorphe Mineralreaktionen.** (Vorgetragen von E. ALTHAUS.)

Ein Gemenge aus Illit und Quarz, dem verschiedene Elektrolyte in Mengen von 5% zugesetzt waren, wurde mit H_2O vorwiegend bei 2000 at Gesamtdruck der experimentellen Metamorphose unterworfen. Es zeigte sich, daß die Anionen einen starken Einfluß auf metamorphe Mineralreaktionen haben; denn sie regulieren die Acidität der Systeme. Bei Anwesenheit äquivalenter Elektrolytmengen ist die Acidität bei Anionen starker Säuren höher als bei Anionen schwacher Säuren. Der Umsatz des zugegebenen Elektrolyten ist bei höherer Acidität geringer als bei niedriger. Mit steigendem Druck nimmt bei konstanter Temperatur die Acidität zu, mit steigender Temperatur und konstantem Druck nimmt sie zunächst zu, durchläuft ein Maximum und nimmt dann ab.

Höhere Aciditäten verursachen die Bildung von Schichtsilikaten, geringere die von Gerüstsilikaten. Der Einfluß ist auf verschiedene Minerale verschieden. Paragonit bildet sich nur bei großen Aciditäten, Margarit bei mittleren bis großen und Muskovit bei kleinen bis großen Aciditäten. Die Temperatur der Reaktion Glimmer \rightarrow Feldspat (Paragonit \rightarrow Albit; Margarit \rightarrow Anorthit; Muskovit \rightarrow Kalifeldspat) liegt um so höher, je größer die Acidität ist.

H. G. BACHMANN (Göttingen): **Kristallchemische Beziehungen zwischen natürlichen Faser-Polyvanadaten (Hewettiten) und Vanadiumbronzten.**

Polyvanadate vom Hewettit-Typ mit der allgemeinen Formel $(Ca, Na_x) V_6O_{16} \cdot n H_2O$ zeigen enge kristallchemische Verwandtschaft zu Alkali-Vanadiumbronzten, z. B. $\gamma - Li_2 + x V_6O_{16}$ (Strukturbestimmung von WADSLEY, 1957).

Mit Hilfe zweidimensionaler Fouriermethoden wurde ein Hewettit der Zusammensetzung $Na_2V_6O_{16} \cdot 2 H_2O$ untersucht. Zur Strukturbestimmung sowohl des natürlichen Dihydrates wie auch des künstlich entwässerten Materials dienten Aggregate von parallel zur c-Achse verwachsenen Fasern des Minerals (Durchmesser der Einzelfasern ca. 1μ), die sich röntgenographisch nahezu wie Einkristalle verhielten. Der strukturelle Aufbau läßt sich folgendermaßen charakterisieren: Doppelketten von — über gemeinsame Kanten verbundenen — VO_5 -Koordinationspolyedern (verzernte, trigonale Dipyramiden) erstrecken sich parallel der b-Achse (morphologische Faserachse); in Richtung der a-Achse folgen auf je eine isolierte Doppelkette zwei über Ecken verknüpfte Doppelketten aus VO_5 -Dipyramiden. Zwischen den so gebildeten, „rudimentären“ Schichten der isolierten und verknüpften Doppelketten in der ab-Ebene liegen die Na-Atome und Wassermoleküle. In Übereinstimmung mit der Struktur hängt die Länge der c-Achse vom Hydratationsgrad ab, während a- und b-Achsenlängen relative Konstanz zeigen.

H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER und F. LAVES (Zürich): **Spurenelementgehalte und γ -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen.**

Die Quarzkristalle der Zerrklüfte in den Schweizer Alpen lassen sich nach dem Spurenelementgehalt in zwei Gruppen aufteilen: 1. „Gewöhnliche Bergkristalle“ und Rauchquarze mit Gehalten an $[Al] < 150$, $[Li] < 100$ und $[H] < 50$ pro $10^6 Si$; 2. Bergkristalle mit einem mimetischen Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lammellen

und Gehalten an $[Al] \sim 200-2500$, $[Li] \sim 100-1300$, $[H] \sim 60-1200$ pro 10^6 Si. Im Einzelkristall findet man mit geringen Ausnahmen für die Anreicherung der Spurenelemente mit der Wachstumsrichtung: $r(10\bar{1}1) > z(01\bar{1}1) > m(10\bar{1}0)$. Diese Regel gilt im allgemeinen auch für die Intensität der γ -Bestrahlungsfarbe. Hohe Spurenelementgehalte verursachen eine meßbare Gitteraufweitung. $[Al]$ zeigt eine positive Korrelation mit $[Li]$ und $[H]$, dazu gilt in guter Näherung $[Al] \sim \Sigma [H, Li, Na]$. Vergleiche von Absorption im Sichtbaren (n_w , 466 nm) und Spurenelementgehalt machen wahrscheinlich, daß die bei γ -Bestrahlung entstehenden Farbzentren in „gewöhnlichen Quarzen“ von $AlLi$ -Defekten (O'Brien) gebildet werden und daß AlH -Defekte bei Zimmertemperatur keine potentiellen Farbzentren sind; in Quarzen mit Lamellenbau sind die Zusammenhänge weniger offensichtlich. (Ausführliche Veröffentlichung in Schweiz. Miner. Petr. Mitt. 41, 2 (1961)).

H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER und F. LAVES (Zürich): **Spurenelementgehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und deren regionale Abhängigkeit.** (Kein Referat. Erscheint in Schweiz. Miner. Petr. Mitt. (1962).

LJUDEVIT BARIĆ (Zagreb): **Orientierte Verwachsung des Vivianits und des Ludlamits sowie Zwillinge des Ludlamits nach (001) aus der Grube Trepča.**

Bisher konnte ich insgesamt 24 Vivianitkristalle aus der Grube Trepča untersuchen. In einem Falle konnte ich die bisher unbekannte gesetzmäßige Verwachsung des Vivianits und des Ludlamits feststellen, und zwar

Vivianit (010) [001] // Ludlamit (001) [010].

Vom strukturellen Standpunkt aus ist solche Verwachsung leicht zu begreifen. Berührungszwillinge des Ludlamits nach (001) wurden ebenfalls beobachtet.

TOM F. W. BARTH (Oslo): **Alte und neue Berechnungen der in der kontinentalen Erdkruste erzeugten Mengen von Sediment- und Eruptivgesteinen.**

Definitionen:

W = die Masse einer Einheit von primärem Gestein. Durch Verwitterung wird W in drei Teile geteilt (1) D löst sich in Oberflächen-Wasser und geht in die See; (2) S wird als wässrige Suspension verfrachtet, wird gefällt und bildet die Hauptmasse der Tonsedimente und Schiefer. (3) Q bleibt als nur kurz verfrachteter Sandstein (Quarzit) zurück.

Betrachten wir zunächst die folgenden Elemente, die in Sandstein nicht vorhanden sind: Mg, Ca, Na, K . Die Konzentration irgendeines dieser Elemente, i , in „primärem“ (kontinentalem) Gestein und in Schiefer sei c_i bzw. s_i . Die Menge des Elementes, die sich in Wasser löst, sei D_i .

Die Relationen:

Definitionsmaßig gilt:

$$W = D + S + Q.$$

Nach Wickman sind: $S = 0.845 \cdot W$, und $Q = 0.88 \cdot W$,
daraus: $W = D/0.067 \dots \dots (1)$.

Für jedes der vier in Sandstein nicht vorhandenen Elemente gilt die folgende Gleichung:

$W \cdot c_i = D_i + S \cdot s_i$, durch Substitution für S

erhält man:
$$W = \frac{D_i}{c_i - 0.845 s_i} = \frac{D_i}{c_i - s'_i}, \dots \dots (2)$$

Bestimmung der Konstanten D, Di, ci und si:

Die besten Werte sind: $D = 0.150 \text{ kg/cm}^2/10^6 \text{ J}$ (Kilogramm pr. Quadratzentimeter der Erdoberfläche pr. Million Jahre), aus Gl. (1) erhält man:

$$W = \frac{D}{0.067} = 2.24 \text{ kg/cm}^2/10^6 \text{ J}.$$

Die für Gl. (2) notwendigen Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	D_i kg/cm ² /10 ⁶ J x 10 ³	c_i Gewichts- %	s_i' Gewichts- %	$c_i - s_i'$	W kg/cm ² /10 ⁶ J	
Mg	17	1,90	1,19	0,71	2,4	} 2,35 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 10 ⁶ J
Ca	85	3,50	0,34	3,16	2,7	
Na	33	2,50	0,85	1,65	2,0	
K	10	2,60	2,16	0,44	2,3	

Die Sedimentation

beträgt somit rund $2,3 \text{ kg/cm}^2/10^6 \text{ J}$; ihr entspricht eine Erosionstiefe von rund 8 m in 10⁶ Jahren. Wenn die Erosion nur auf den Kontinenten erfolgt, erhält man eine Tiefe von fast 20 m in 10⁶ Jahren.

Wenn das Alter der Erde zu etwas mehr als $3 \cdot 10^9$ Jahren angesetzt wird, entspricht die Gesamterosion einer Tiefe von etwa 30 km, auf die ganze Erdoberfläche bezogen (oder 60 km nur auf die Kontinente).

Infolgedessen kann ausgesagt werden:

Alle Gesteine stammen aus Sediment

Die Menge von Eruptivgestein:

In der Geologie, soweit wir sie kennen, findet eine ständige Neuschöpfung statt. Der Kreislauf ist endlos. Wenn man einen Kreis mißt, kann man irgendwo beginnen: Es bilden sich die Sedimente, durch orogene Vorgänge geraten sie in die Tiefe; hier werden sie erhitzt, metasomatisch umgestaltet, und unter Bildung von Porenlösungen, Ichoren und Gesteinsmagmen teilweise aufgeschmolzen.

Innerhalb der Tiefengrenzen, die wahrscheinlich von Belang sind, wird höchstens 10 v. H. des vorhandenen Materials in ein Magma-Magma granitähnlicher Zusammensetzung übergehen; der Rest bleibt teils als Sediment oder wird zu kristallinen Schiefern, Gneisen und Migmatiten. Die Menge der in 10⁶ Jahren gebildeten Eruptivgesteine entspricht somit einer kontinuierlichen Lage von höchstens 80 cm, oder 1,5 m, nur auf die Kontinente bezogen.

Die von ROTH und besonders ROSENBUSCH verfochtene, und von fast allen späteren Geologen ererbte Ansicht, daß Eruptivgesteine primär seien und „aus der ewigen Teufe“ kamen, muß vor der neuen Erkenntnis des endlosen Kreislaufes weichen.

Bemerkung:

In diesem Referate wird nur auf die mit den orogenen Erscheinungen der Kontinente in Beziehung stehenden geologischen Vorgänge Rücksicht genommen; auf den basaltischen Magmatismus der Ozeane ist hier nicht eingegangen.

WERNER H. BAUR (Göttingen): Zur Kristallchemie der Salzhydrate.

Da, zumindest vorläufig, die Berechnung elektrostatischer Gitterenergien (Madelungscher Zahlen) für komplizierte Strukturen nicht möglich ist, ist man auf die Anwendung der Paulingschen Regeln in solchen Fällen angewiesen. Aus der konsequenten Anwendung dieser Regeln auf Salzhydrate ergeben sich interessante Gesichtspunkte für die Kristallchemie dieser Verbindungen. Es ist möglich, nicht nur allgemeine Aspekte, sondern auch manche Details der Stereochemie der Salzhydrate so verständlich zu machen. Dies wird an einer Reihe von Salzhydraten demonstriert, deren Kristallstrukturen in den letzten Jahren mit großer Genauigkeit bestimmt worden sind.

H. BIELEN, F. WEBER und Th. HAHN (Frankfurt): **Zur Polymorphie einiger Substanzen des Typs A_2BX_4 .**

Es werden Untersuchungsergebnisse über die Polymorphie von Substanzen des Typs A_2BX_4 mitgeteilt. Insbesondere werden Verbindungen des Phenakit-Typs (Li_2BeF_4 , Li_2SO_4 und deren Hydrate) und des K_2SO_4 -Typs besprochen.

EBERHARD USDOWSKI (Göttingen): **Die Genese der Rogensteine des norddeutschen Unteren Buntsandsteins.**

Auf Grund des unterschiedlichen Aufbaus aus Ooiden, einem kalzitischen und einem silikatischen Zwischenmittel, werden die Kalkoolithe der Rogensteinzone in Rogensteine und oolithische Kalksandsteine eingeteilt. Aus der Morphologie und den Korngrößenverteilungen der Ooide geht hervor, daß die Rogensteine autochthone Sedimente sind. Die oolithischen Kalksandsteine stellen kalzitische Sandsteine dar, die umgelagerte Ooide enthalten.

Die Ooide der Rogensteine und oolithischen Kalksandsteine sind Kalzitsphärolithe, die von radial gerichteten, nach der c-Achse des Kalzits orientierten Fasern aufgebaut werden. Sie sind im Bereich einer Brandungszone durch Faserwachstum senkrecht auf der Oberfläche von Kristallisationskernen entstanden. Aus Umwandlungsversuchen mit faserigem Aragonit, aus dem Orientierungsgrad der Kristallite in den Ooidfasern und aus dem unterschiedlichen Spurenelementgehalt des Kalzits der Matrix und der Ooide ergibt sich, daß die Ooidfasern sehr wahrscheinlich Pseudomorphosen von Kalzit nach Aragonit sind.

Die Paragenese von Kalzitsphärolithen und einem Kalzit-Silikat-Gemenge beruht im Fall der Rogensteine auf einem natürlichen Schlammvorgang, durch den das Kalzit-Silikat-Gemisch in die Zwischenräume der am Entstehungsort sedimentierten Ooide eingelagert wird. Im Fall der oolithischen Kalksandsteine werden die Ooide vom Entstehungsort weggeführt und zusammen mit Material von vorwiegend psammitischer Korngröße abgelagert.

B. BREHLER (Marburg): **Zur Kristallstruktur von $ZnBr_2$ und $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$.**

Aus wäßrigen Lösungen von ca. 75° C wurde eine optisch einachsig negative Modifikation des $ZnBr_2$ erhalten. Sie tritt in steilen tetragonalen Bipyramiden auf und zeigt eine sehr vollkommene Basisspaltbarkeit. Röntgenuntersuchungen ergaben $a = 3,87 \text{ \AA}$, $c = 11,4 \text{ \AA}$, Raumgruppe $P4_2/nmc - D_{4h}^{15}$. Diese Modifikation kristallisiert im $Cl3$ -Typ, sie ist also isotyp mit dem γ - $ZnCl_2$. Damit ist für das $ZnBr_2$ eine Modifikation mit tetraedrischer Koordination des Zn nachgewiesen.

Unterhalb von ca. 35–40° C bilden sich aus wäßriger $ZnBr_2$ -Lösung große Kristalle von $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$. Die bisherigen Untersuchungen ergaben: Wahrscheinliche Raumgruppe I 2 mm C_{2v}^{20} , $a = 10,4 \text{ \AA}$, $b = 10,4 \text{ \AA}$, $c = 7,94 \text{ \AA}$. Zellinhalt 6 $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (101), vollkommene nach (010). Wahrscheinlich wird das Zn von 2 Br und 2 H_2O (verzerrt) tetraedrisch umgeben.

L. BUBENICEK (Maizières-Lès-Metz): **Le minerai de fer de Lorraine dans son contexte sédimentologique.**

L'étage Aalénien referme, en Lorraine, l'une des plus importantes accumulations de minerai de fer de l'Europe Occidentale. L'exploitation intensive, dont ce gisement est l'objet depuis quelques décades, a permis d'en dresser les grandes lignes de la structure géologique, et les diverses hypothèses génétiques qui ont été émises sont universellement connues.

Cependant, le développement de la sidérurgie moderne conduit le géologue à se pencher de nouveau sur la constitution et la répartition des minettes oolithiques de Lorraine pour en effectuer une analyse plus détaillée.

C'est avec l'outil moderne de la sédimentologie que cette étude est entreprise, et nous allons en exposer les principaux résultats.

H. BURZLAFF und E. HELLNER (Kiel): **Ein Nomenklaturvorschlag für Strukturtypen am Beispiel des D'Ansit (und weiterer Salze).**

Die Einführung der Gitterkomplexe zur Beschreibung von Strukturtypen scheint uns geeignet, Ähnlichkeiten auch bei komplizierteren Strukturen zu erkennen. Hieraus ergibt sich zwangsläufig eine Einteilung von Strukturtypen nach Klassen; einige Beispiele für Klassen von Strukturtypen und ihrem Hauptvertreter seien im folgenden aufgeführt:

Klasse	Typ als Hauptvertreter	Klasse	Typ als Hauptvertreter
F	Cu	P; Γ	ReO ₃
I	W	P; Γ ; P'	CaTiO ₃
P	As (rP)	W; I	Mo ₃ Si
D	Diamant	H; H''	Wurtzit
H	Mg	H; P' _c	NiAs
H; P _c	Graphit	H; P' _c ; H'	Ni ₃ Ge
P; P'	CsCl	D; D'	NaTl
F; F'	NaCl	D; T	Cristobalit
F; F''	Zinkblende	D; T'	MgCu ₂
F''; I	Cu ₂ O	+S; I ₂ \pm Δ t	Th ₃ P ₄
F; P' ₂	CaF ₂	+S($\frac{\infty}{2}$); I ₂ ; \pm V	Granat
F; P' ₂ ; F'	BiF ₃	Q ($\frac{\infty}{2}$)	Hochquarz

Für diese Klassen können zahlreiche Vertreter benannt werden, wenn man deformierte Strukturen und Strukturen mit Koordinationspolyedern einschließt; die Art des Polyeders wird in Klammern eingefügt, wie es hier mit den Tetraeder-Zeichen beim Granat und Hochquarz vorgeschlagen ist.

Am Beispiel des D'Ansit soll gezeigt werden, daß auch sehr komplizierte Strukturen mit dieser Nomenklatur beschrieben werden können.

C. W. CORRENS (Göttingen): **Experimentelle Untersuchungen über die chemische Verwitterung.**

Pulver von Kalifeldspat, Albit, Leuzit, Muskovit, Tremolit, Olivin und von einem vulkanischen Glas wurden mit wässrigen Lösungen in Durchflußapparaten behandelt. Ähnliche Versuche wurden auch mit Kaolinit und Montmorillonit angestellt. Der Verlauf der Zersetzung hängt ab von der Durchflußgeschwindigkeit, der Teilchengröße, der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung. Diese Versuche an offenen Systemen werden mit anderen in der Literatur mitgeteilten Untersuchungen verglichen und die Möglichkeit der Anwendung auf den Verlauf der Verwitterung in der Natur diskutiert.

G. DEICHA (Paris): **Schmelz- und Kristallisations-Versuche an Glaseinschlüssen magmatischen Ursprungs.**

Bei Entstehung aus Magmen schließen gewöhnlich die erstausgeschiedenen Mineralien Tropfen von Silikatschmelzen in sich ein. Bei der Erstarrung werden diese mikroskopischen Proben des bildenden Mediums zu Glaseinschlüssen oder zu kristallisierten Aggregaten. Diese magmatischen Rückstände, die besonders schön in den rhyolitischen Quarzen zu beobachten sind, treten, wie bekannt, auch in Feldspat, Leucit, Olivin usw. manchmal in größeren Mengen auf. Sie bieten ein vorzügliches Material zum Experimentieren über magmatische Vorgänge. In den letzten Jahren wurden in Zusammenarbeit mit L. BARRABÉ (I) eine Anzahl von Schmelz- und Kristallisations-Versuchen durchgeführt, bei letzteren wurden Wachstumsgeschwindigkeiten von der Größenordnung von 1 μ pro Stunde erzielt. Mit Beiwirkung von P.

COLLOMB wurden diese Experimente erweitert (2). Die Deutung von bis jetzt wenig beachteten petrographischen Merkmalen wird an einigen neuen Beispielen im Lichte der Ergebnisse dieser Experimente besprochen.

Literatur

- BARRABE L. u. DEICHA G.: Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **79** (1956), 146 u. Bull. Soc. géol. France, 6e sér., **7** (1957), 159.
 BARRABE L., COLLOMB P. u. DEICHA G.: Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **80** (1957), 450 u. **82** (1959), 163.

E. EBERHARD (Würzburg): **Zirkon—Hydrozirkon— $\text{Zr}(\text{OH})_4$ im System $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.**

Im Dreistoffsystem $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ konnten neben den bekannten Phasen auch die Verbindung $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sowie Kristalle von der Formel $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ auf hydrothermale Wege synthetisiert werden. Bei der niedrigsten Reaktionstemperatur von etwa 140°C entsteht reines $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Höhere Temperaturen bedingen, wenn die Reaktionszeit genügend lange gewählt wurde, einen für die betreffende Temperatur charakteristischen Wert für den SiO_2 -Einbau. Eine FOURIER-Projektion von $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_{0,3}(\text{OH})_{2,6}$ zeigt gegenüber reinem ZrSiO_4 eine deutliche Erniedrigung der Elektronendichte für die Si-Punktlage. Damit ist die von PABST im Jahre 1937 für den Hibscht und später von anderen Autoren für andere Inselsilikate geforderte Substitution von SiO_4 durch $(\text{OH})_4$ bewiesen. Die Entwässerung geschieht vornehmlich im Temperaturbereich von $300\text{—}500^\circ\text{C}$ unter gleichzeitiger Ausscheidung von monoklinem ZrO_2 .

W. v. ENGELHARDT und H.-P. HINRICHSSEN (Tübingen): **Wechselwirkung der Kristallflächen von Alkalihalogeniden mit reinen Flüssigkeiten und Lösungen.**

Aus dem Randwinkel, den eine Flüssigkeit auf einer Kristallfläche bildet, läßt sich die Adhäsionsenergie Flüssigkeit/Kristall berechnen, sofern vorausgesetzt werden kann, daß für den unbenetzten Teil der Kristallfläche die Oberflächenspannung des reinen Kristalls gilt. Für unpolare Flüssigkeiten in einer inerten Gasatmosphäre (N_2 , Ar) ist diese Bedingung wenigstens annähernd erfüllt, und es werden auf diesem Wege die Adhäsionsenergien von Xylol und Cyclohexan auf den Spaltflächen von 13 Halogeniden des Li, Na, K und Rb gemessen. Polare Moleküle (Wasser, Alkohole, Amine, Säuren) werden auf frischen Spaltflächen dieser Salze gebunden und erzeugen Reaktionsschichten, deren Oberflächeneigenschaften sich wesentlich von denen der reinen Kristallfläche unterscheiden. Das langsame Anwachsen dieser Schichten (z. B. an feuchter Luft) läßt sich mit Hilfe des Randwinkels beobachten. Solange die Reaktionsschichten die Fläche noch unvollständig bedecken, beobachtet man Randwinkelhysteresis, die auf der homogenen Fläche verschwindet. Aus den Randwinkeln polarer Flüssigkeiten kann man die Adhäsionsenergie Reaktionsschicht/Flüssigkeit ableiten, die bemerkenswerterweise stets kleiner als die Kohäsionsenergie der Flüssigkeit und auch geringer als die Adhäsionsenergie Reine Kristallfläche/Flüssigkeit ist. Messungen an reinen aliphatischen Alkoholen, Aminen und Säuren verschiedener Kettenlänge und an Lösungen derselben in unpolaren Flüssigkeiten werden mitgeteilt und diskutiert. Randwinkel und Adhäsionsenergien hängen für dieselbe Flüssigkeit von der kristallographischen Orientierung der Fläche ab. Diese Anisotropie wird an den Flächen (100), (110) und (111) verschiedener Halogenide für einige Flüssigkeiten untersucht. (Ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Z. Elektrochemie.)

W. FISCHER und E. HELLNER: **Die Anwendung der statistischen Methode auf die Strukturbestimmung von Vanthoffit und Smithit.**

Mit Hilfe der Formeln von KARLE und HAUPTMAN (Monographie "Solution of the Phase Problem, I. The Centrosymmetric Crystal", 1953) wurden für Vanthoffit $\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ (P 2₁/c) und Smithit AgAsS_2 (A 2/a) die Vorzeichen der normierten

Strukturfaktoren E_{hkl} für eine Anzahl der stärksten Reflexe bestimmt. Ausgangspunkt waren hierbei drei willkürlich festgesetzte Vorzeichen (Seminvariante) sowie die Σ_1 -Formel und ihre raumgruppenabhängige Erweiterung, z. B. für $P 2_1/c$

$$s E_{h0l} \sim s \sum_k (-1)^{k+1} (E_{hkl}^2 - 1)$$

$$s E_{0k0} \sim s \sum_h \sum_l (-1)^{k+1} (E_{hkl}^2 - 1).$$

Aus den so berechneten E_{hkl} -Werten konnten weitere Vorzeichen mit Hilfe der Σ_2 - und Σ_3 -Relation bestimmt werden.

Im Falle des Vanthoffits lieferte eine dreidimensionale FOURIER-Synthese (IBM 704, Programm von BLOCK und HOLDEN, 1959) nach Bestimmung von 350 Vorzeichen (von 1323 unabhängigen Reflexen) ein so gutes Bild der Struktur, daß im anschließenden Least-Squares-Refinement (IBM 704, Programm von BUSING-LEVY, 1959) nach vier Zyklen ein R-Faktor von 0,103 erreicht wurde.

Beim Smithit dagegen ergaben sich Schwierigkeiten aufgrund einer starken rationalen Abhängigkeit (Bleiglanz-Überstruktur) sowie einer Unsicherheit in der Raumgruppenbestimmung. Erst die Aufgabe der Zentrosymmetrie im Laufe des Refinements führte hier zu einem annehmbaren R-Faktor.

O. W. FLÖRKE (Zürich): DTA- und Röntgenuntersuchungen an $AlPO_4$.

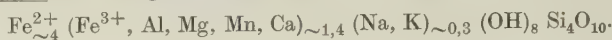
Die displaziven Umwandlungen (die reversibel und rasch ablaufenden Tief \longleftrightarrow Hoch-Umwandlungen) der polymorphen $AlPO_4$ -Formen sind zwar bekannt, über die betreffenden Temperaturen werden aber vor allem bei der Cristobalit- und Tridymitform keine einheitlichen Angaben gemacht. Deshalb wurden an einem umfangreichen Material definierter Herkunft diese Umwandlungen mit der Differentialthermoanalyse untersucht. Parallel dazu wurden die entsprechenden Röntgenpulverdiagramme diskutiert. Es stellte sich heraus, daß analog dem Cristobalit und Tridymit des SiO_2 die Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen und der Wärmegeschichte variieren. Die gut geordnete Cristobalitform des $AlPO_4$ wandelt sich bei 220° C um, mit abnehmender Ordnung verschiebt sich die Umwandlung zu tieferen Temperaturen, gleichzeitig erscheint der DTA-Effekt weniger scharf. Besonders deutlich ist das bei Proben zu erkennen, die Si enthalten, und die ja stets stark ungeordnet sind (Fortschr. Miner. **37** (1959), 2). Die gut geordnete Tridymitform des $AlPO_4$ wandelt sich bei 90° C displaziv um, auch hier verschiebt sich die Umwandlung mit abnehmender Ordnung zu tieferen Temperaturen. Gegenüber den SiO_2 -Tridymiten fällt auf, daß nur eine displazive Umwandlung erkennbar ist. Damit steht in Einklang, daß Einkristalle der Tridymitform von $AlPO_4$ Röntgenaufnahmen ergeben, die der reinen 2-Schichtstruktur mit der hexagonalen Packungsfolge AB entsprechen. Beim SiO_2 konnten bisher solche Kristalle noch nicht rein dargestellt werden. Kristalle, die diesem Ordnungszustand weitgehend entsprechen, zeigen auch beim SiO_2 -Tridymit, daß eine Umwandlung vorherrscht. Die DTA-Untersuchungen wurden von Herrn H. LACHENMAYR im Max-Planck-Institut für Silikatforschung durchgeführt.

G. FRIEDRICH (Aachen): Über ein dem Greenalit nahestehendes Mineral der Serpentin- gruppe aus den subvulkanisch-hydrothermalen Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien.

Die FeS_2 -ZnS-PbS-führenden Magnetitерze der Sierra de Cartagena enthalten in großer Menge eine dichte, chloritische Substanz'. Im Handstück und im Dünnschliffbereich sehen diese Proben chamositischen Erzen sehr ähnlich.

Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen handelt es sich um ein Mineral mit Zweischichtanordnung (Gruppe der 7-Å-Chlorite). Die chemische Analyse zeigt hohe SiO_2 - und FeO-Gehalte bei niedrigem Al_2O_3 -Gehalt. Da die Si-Ionen restlos zur

Besetzung der Tetraederplätze ausreichen, muß angenommen werden, daß die Al-Ionen Oktaederplätze besetzen. Damit ergibt sich zwangsläufig eine Zuordnung zur Serpentingruppe. Das Cartagena-Mineral hat die Formel



Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Fe-Serpentin (Ferroantigorit, Greenalit) durch seinen Al-Gehalt und durch einen beachtlichen Gehalt anderer Elemente.

Das Cartagena-Mineral ist hydrothermalen Entstehung und tritt neben Siderit, Quarz, Magnetit und anderen Erzmineralien in lager- oder gangförmigen Erzkörpern innerhalb von Marmorhorizonten auf, die in einer ersten Vererzungsphase z. T. metasomatisch in Siderit umgewandelt wurden. Infolge Erhöhung der Temperatur auf über 400° C bildete sich aus Siderit Magnetit. Durch Zufuhr SiO₂-haltiger Lösungen folgte bei Temperaturen unter 400° C die Silifizierung und Fe-Serpentinisierung. Anschließend kam es zur Abscheidung der sulfidischen Paragenese.

J. FRIEDRICH (Bonn): Geochemie der tertiären Verwitterung des Basaltes von „Ludwigssegen“ im Vogelsberg.

Das heute teilweise verschüttete Profil in dem Tagebau „Ludwigssegen“ bei Merlau in Oberhessen zeigte einen oberen Lößkomplex mit unterlagerndem, stark eisenhaltigem Basaltzersatz. Die spezielle Untersuchung des Basaltzersatzes ergab eine weitere Unterteilung in 2 Basaltströme mit zwischengeschalteter Tuffzone.

An primären Mineralen sind noch vorhanden: Titanomagnetit, Ilmenit und Pyrit, sowie in der Tuffzone Quarzkörner. Alle übrigen ehemaligen Gesteinskomponenten sind völlig zersetzt und ein Großteil der chemischen Bestandteile ist weggeführt. Aus der Stoffbilanz zwischen frischem und zersetztem Gestein ergibt sich als Umbildungsursache eine siallitische Verwitterung. Verwitterungsneubildungen sind: Tonminerale, Eisenhydroxyd, Hämatit und Magnetit.

Der untere Basaltstrom fiel vor der Ablagerung des Hangenden schon der Verwitterung anheim. In seinen oberflächennahen Teilen macht sich die Tendenz zur Bildung einer Lateritkruste bemerkbar. Die Magnetitneubildung und die gut erhaltenen Pseudomorphosen der Eisenhydroxyde nach Olivin beschränken sich auf diesen Basaltstrom. Die Bildung von Hämatit über Eisenhydroxyd ist hier vorherrschend, sie erfolgte unter tropisch-subtropischem Klima.

Die Tuffzone stellt den Beginn einer neuen Eruptivphase dar. Diese Ablagerung war ebenfalls der Verwitterung ausgesetzt, bevor der obere Basaltstrom zum Absatz kam. Die hier in den oberflächennahen Bereichen entstandene Eisenkruste ist geringmächtiger als die des unteren Stromes. Sie stellte daher den Einflüssen eines sich verschlechternden Klimas kein großes Hindernis entgegen, so daß die Hämatitbildung über Eisenhydroxyd gestoppt wurde und die Olivinpseudomorphosen teilweise einer Auflösung anheimfielen.

Der obere Basaltstrom zeigt ähnliche Verwitterungserscheinungen wie die Tuffzone.

H. FÜCHTBAUER und H. GOLDSCHMIDT (Hannover): Beobachtungen zur Neubildung von Tonmineralen in Sandsteinen.

Durch die Untersuchung petrographisch definierter Sandsteine lassen sich Anhaltspunkte für den Verlauf der Diagenese gewinnen. Eine quantitative Gegenüberstellung des Tonmineralinhalts primär praktisch karbonatfreier Sandsteine des Lias alpha, Dogger beta und Valendis aus karbonatisch zementierten, verölten und ölfreien Bereichen zeigt, daß in einem relativ frühen Abschnitt der Diagenese Metahalloysit bis fireclay gebildet werden. Diese Kaolinminerale ordnen sich erst später zu Kaolinit. In primär karbonathaltigen Sandsteinen kann statt des Kaolins Chlorit gebildet werden, welcher in reinen Sandsteinen erst später unter Mg-Verarmung des Porenwassers entsteht.

Während demnach die Kaolinneubildung diageneschemmende Einflüsse wie karbonatische Zementierung oder Öleinwanderung vor allem in einem frühen Stadium der Diagenese erkennen läßt, besitzt man in der Quarzdiagenese ein „Meßinstrument“, welches solche Einflüsse während der ganzen Diagenese ziemlich gleichmäßig registriert.

H. FÜCHTBAUER und H. GOLDSCHMIDT (Hannover): **Beobachtungen zur Diagenese der Tongesteine.**

Durch quantitativen Vergleich des Tonmineralinhalts von Gesteinen mit gleichem detritischem Toninhalt, aber verschiedener Diagenese, und zwar

- a) von Konkretionen und ihrer Umgebung (Lias),
- b) von Kalksteinen und zwischengelagerten Tonsteinen (Zechstein),
- c) von Mergel- und Tonsteinen (Malm),
- d) von ölimprägnierten und wassergefüllten Tonsteinen (Wealden),

ergibt sich für den obersten Bereich der sedimentären Erdkruste eine deutliche Kaolin-Neubildung und der Beginn einer Chlorit-Neubildung.

Ein Vergleich von Liasproben aus 400, 1800 und 2800 m Tiefe zeigt eine Abnahme des Kaolins und eine Zunahme von Quarz und Chlorit nach unten.

In einem Gebiet lokaler Metamorphose (Bramscher Massiv) enthalten Lias und Wealden Chlorit statt Kaolin + wenig Chlorit.

In Evaporitserien finden sich nur Glimmer und Chlorit, daneben spezielle Minerale wie Talk, Corrensit, Attapulgit und Mixed Layer.

Durch schnelle, tiefe Versenkung oder frühzeitige Sättigung mit konzentrierten Elektrolyten kann unter Überspringung des „Kaolin-Niveaus“ direkt das (tiefere) Niveau der Chloritneubildung erreicht werden. Bei beginnender Metamorphose bildet sich Chlorit aus Kaolin.

R. GRENGG (Wien): **Ergebnisse mineralogischer und petrographischer Untersuchungen über Heilquellen und Grundwässer des oberösterreichischen Alpenvorlandes.**

In der Umgebung von Schallerbach, unweit Wels, Oberösterreich, machten sich bei Brunnengrabungen und Bohrungen teilweise warme Schwefelwässer, die gewöhnlich Methan führten, sowie jodhaltige Solquellen bemerkbar.

Die drei wichtigsten werden chemisch, balneologisch, geologisch und mineralogisch charakterisiert. Es handelt sich um überwiegend juvenil anzusehende hydrosulfidhaltige Thermen. An ihrem Kontakt zu den überlagernden Gesteinen kommt es vielfach zur Abscheidung von Markasit, dessen Bildung auch in den Steigrohren noch beobachtet wird.

In Graniten und metamorphen Gesteinen finden sich farnkrautähnliche bräunliche Dendriten, welche aus Graphit und Schwefelkies bestehen. Sie werden als durch Injektionen unter hohem Druck entstanden gedeutet. Ebenso findet man häufig in diesen Gesteinen zersetzte Kiesvorkommen, die als postvulkanische Beeinflussung des Grundgebirges angesprochen werden müssen.

In Klüften auftretende dünne Eisenoxydhydratbeläge müssen durchaus nicht immer durch das Einsickern von Verwitterungslösungen entstanden sein; sie können auch alszendente Lösungen ihre Entstehung verdanken.

Die Untersuchung der Grundwässer des genannten Gebietes erlaubt die Unterscheidung von 10 Typen, die nebeneinander und übereinander vorkommen.

P. HAHN-WEINHEIMER und H. ACKERMANN (Frankfurt/M.): **Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse am Malsburger Granitpluton (Südschwarzwald).**

Die Verteilung der Minerale Plagioklas, Kalifeldspat, Quarz, Biotit, Hornblende, Zirkon und Apatit im Malsburger Granit wurde quantitativ von G. REIN (1961) auf integrationsoptischem Wege bestimmt. Diese Methode ist auf Mineralkonzentrationen $> 0,05$ Vol.-% und Mineralkorngrößen $> 50 \mu$ beschränkt. Außerdem ist die Fehlerbreite von ca. 30 rel.-% beträchtlich, abgesehen von dem erheblichen Zeitaufwand der Messung.

An diesem Granitkörper wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse quantitative Bestimmungen der Elemente K, P, Ti, Zr, Rb und Sr vorgenommen. Diese Methode ist bis zu kleinen Konzentrationen mit großer Genauigkeit anwendbar, so daß Spurenminerale (z. B. Zirkon und Apatit) und Spurenelemente (z. B. Ti, Sr, Rb) quantitativ erfaßt werden und diese dadurch wertvolle Indizien für die Gesteinsgenese liefern können.

Voraussetzung für die Bestimmung der Verteilung von Elementen im Bereich eines Steinbruchs und im ganzen Pluton ist die Kenntnis der Fehler, die durch Entnahme des Analysenmaterials, Aufbereitung und das Meßverfahren entstehen. Die hierfür durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß die Verteilung von K, P, Zr, Ti, Rb, Sr auf die einzelnen Siebfractionen unterschiedlich ist. Korngröße und Verwachsungsgrad der Minerale im Gesteinsverband sind hierbei ausschlaggebend. Es ließ sich eine spezielle Aufbereitungs-, Präparations- und Meßtechnik ausarbeiten. Mit den erhaltenen Werten wurden Fehlerbetrachtungen, getrennt in Fehler der Probenahme, der Präparation und der Apparatur, angestellt. Sie ergaben, daß der relative Fehler des Mittelwertes bei 95% Sicherheit für die genannten Elemente klein genug ist, um Inhomogenitäten im Steinbruchbereich und im gesamten Gesteinskörper aufzufinden. Er wird von dem naßchemischer und spektrochemischer Methoden bei K, Ti, Zr, Rb, Sr in keinem Fall unterschritten. Für Phosphor beträgt derselbe 3,2 rel.-% bei 0,073% P, ein Ergebnis, welches mit keiner anderen Methode erreicht wurde. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,01% P bei einer Sicherheit von 3s. Die K-Bestimmungen stimmen mit flammenspektrometrischen Ergebnissen von K. R. MEHNERT gut überein.

Der geringe Aufwand der Methode erwies sich für die gestellte Aufgabe als besonders günstig.

Als erstes orientierendes Ergebnis liegt die Verteilung von K, P, Ti, Zr, Rb, Sr an 25 Fundpunkten des Gesteinskörpers vor. Die Bestimmung weiterer Leitelemente unter Einbeziehung von noch etwa 150 Proben aus verschiedenen Fundpunkten ist vorgesehen.

Literatur

REIN, G. (1961): Jb. geol. Landesamt Baden-Württemberg.

H. HARTMANN (Liebenwalde): **Über die Lumineszenz von ZnS-Einkristallen.**

Wie an anderer Stelle [1] bereits beschrieben, wurden Zinksulfid-Einkristalle mit unterschiedlichem Habitus aus der Dampfphase unter verschiedenen H_2S-HCl -Gasgemischen gezüchtet. Es entstanden 1. nach [c] gestreckte Prismen, 2. nach (0001) tafelige Kristalle und 3. ZnS-Nadeln oder auch Dendriten. In Erweiterung dieser Versuche gelang es, sowohl während der Züchtung als auch durch eine entsprechende Nachbehandlung jeweils definierte Aktivatormengen von Cu und Ag in die Kristalle einzubauen. Über die auftretenden unterschiedlichen Lumineszenzeigenschaften in Abhängigkeit von den Züchtungsbedingungen, von der Nachbehandlung der Kristalle, vom Habitus, von der eingebauten Aktivatorkonzentration und anderen Faktoren wird berichtet. Beim Nachtempern machte sich weiterhin eine Beeinflussung der Fehlordnung der prismatischen Kristalle bemerkbar.

Literatur

[1] HARTMANN, H. u. TREPTOW, H.: Mber. Dt. Akad. Wiss. 2 (1960), 670.

S. HAUSSÜHL (Tübingen): **Physikalische Kristallographie der rhombischen Formiate des Calciums und Cadmiums.**

Ähnliche morphologische, optische, dielektrische, elastische und thermische Eigenschaften weisen auf eine enge strukturelle Verwandtschaft der beiden Kristallarten hin. Röntgenographische Untersuchungen ergaben: Cadmiumformiat ist isotyp mit dem schon früher von NITTA et al. (1948) untersuchten Calciumformiat. Die Raumgruppe ist $Pcab$, die Gitterkonstanten sind $a = 10,03 \text{ \AA}$, $b = 13,18 \text{ \AA}$ und $c = 6,135 \text{ \AA}$ (20°C).

Die elastischen Konstanten wurden mit mehreren voneinander unabhängigen Verfahren bestimmt. Ein Abweichen von der VOIGT'schen Theorie wurde nicht gefunden. An Calciumformiat wurde beobachtet, daß sich in Richtung der b -Achse die in $[100]$ schwingende reine Transversalwelle schneller ausbreitet als die reine Longitudinalwelle. Es ist also $c_{66} > c_{22}$. Ein solcher Effekt war bisher nicht bekannt.

Die thermo-elastischen Konstanten der beiden Kristallarten weichen voneinander ab. Man findet also auch hier die an anderen Kristallgruppen beobachtete Erscheinung, daß der Ersatz von Bausteinen der Hauptgruppen durch solche der Nebengruppen im thermo-elastischen Verhalten besonders stark zum Ausdruck kommt.

G. HENTSCHEL (Köln): **Seltene Mineralneubildungen in einem Kalksteineinschluß der Lava des Ettringer Bellerberges.**

In einem größeren Kalksteineinschluß der Lava des Ettringer Bellerberges (nördlich von Mayen/Eifel) wurden auf Klüften aufgewachsen folgende Minerale gefunden:

Ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{SO}_4]_3 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$
als hexagonale Prismen mit Pyramiden und Basis,
Afwillit $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
mit Prismen nach der b -Achse gestreckt,
Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$
in Form von rundlich verwachsenen Kristallen,
Hydrocalumit $2 \text{ Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
in pseudohexagonalen Tafeln.

Diese Mineralvergesellschaftung ist bisher nur von Scawt Hill/Irland in einer ausgehenderen Kontaktzone von Kalkstein mit Basalt bekanntgeworden.

Der Ettringer Bellerberg gehört zu den quartären Vulkanen des Laacher Seegebietes. Seine Laven bestehen aus porösem Nephelin-Leucit-Tephrit. Das Vorkommen von Ettringit in metamorphosierte Kalksteineinschlüssen dieser Lavaströme ist, wie der Name schon sagt, bereits bekannt. Die übrigen Minerale wurden hier mit Hilfe von chemischen, optischen und röntgenographischen Untersuchungen zum erstenmal nachgewiesen.

A. G. HERRMANN (Göttingen): **Geochemische Untersuchungen an salinaren Lösungen aus dem deutschen Zechstein.**

Im Verbreitungsgebiet der salinaren Sedimente des deutschen Zechsteins treten Salzlösungen mit z. T. erheblich unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf. Bei der Erörterung verschiedener genetischer Probleme macht sich immer wieder das Fehlen quantitativer Angaben über die Haupt- und Nebenbestandteile dieser Salzlösungen bemerkbar. Es wurden daher zunächst 22 in den Zechsteinablagerungen des Südharz-, Unstrut-Saale- und Magdeburg-Halberstädter Lagerstättenbezirkes austretenden Salzlösungen eingehend auf die Hauptkomponenten und die Spurenelemente Li, Rb, Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn, Pb, B, P, J und Br untersucht. Die Auswertung der Analysendaten zeigte, daß derartige Untersuchungen in manchen Fällen wichtige lagerstätten-genetische Hinweise geben können. Beispielsweise konnte für den Südharzbezirk der Nachweis erbracht werden, daß durch die Einwirkung von CaCl_2 -haltigen Lösungen aus dem Hauptdolomit auf einen primären kieseritischen Carnallit im Kaliföz Staßfurt das für den Südharz typische anhydritische Hartsalz entstanden ist. Neben primärem Anhydrit entstand dabei durch die Umsetzung von Kieserit mit CaCl_2 sekundäres Calciumsulfat. Durch die Analysierung von Lösungen aus dem

Hauptdolomit und einer sog. Kluftlauge (die sich auf Grund der Spurenelementanalyse als Rest der bei der Carnallit-Umwandlung entstehenden Lösung erwies) war es möglich, den gesamten Metamorphoseprozeß mit Hilfe des CaCl_2 und der Elemente J, Br, Li und Sr quantitativ zu berechnen.

Weiterhin läßt sich in einigen Fällen mit Hilfe der Elemente Li, Sr, B und Br nachweisen, ob die in den Grubenbauen der Südharz-Kaliwerke austretenden Lösungen aus dem Liegenden oder dem Hangenden in die Lagerstätte eindringen oder ob es sich um Lösungen handelt, die heute keinerlei Verbindung mehr zu Formationswässern haben.

J. E. HILLER (Stuttgart): Eisen- und Tonminerale aus der Verwitterung von Jurakalken.

Die oolithischen Eisenerze und die Bolustone der Schwäbischen Alb sind zwar Verwitterungsprodukte, aber keine Rückstände, sondern Neubildungen unter Materialabfuhr. Die Übergangsminerale für die Verwitterung sind die nichtkarbonatischen Anteile von Malmkalken: vorherrschend Illit neben Kaolinit, Quarz bzw. Chalcedon und Pyrit. In den Bolustonen finden wir: Kaolinit pM, daneben in wechselnder Menge Hydrargillit, Nadeleisenerz und untergeordnet Hämatit. Die roten Bolustone unterscheiden sich von den braunen durch einen Hämatitgehalt und meistens durch das Vorhandensein von Hydrargillit. Die Bohnerze sind aus etwa 25% Kaolinit und 75% Nadeleisenerz zusammengesetzt; die Krustenerze enthalten auch Hämatit als Hauptkomponente. Der Eisengehalt der Erze beträgt durchschnittlich 39,5%. Er ist relativ niedrig, weil in das Nadeleisenerz Al_2O_3 eingebaut ist, so daß man diesem die Formel $(\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15})\text{OOH}$ zuschreiben müßte. Die Umwandlung des illitischen Ausgangsmaterials ging über ionendisperse Lösungen vor sich, wobei die Hauptmenge des SiO_2 weggeführt, das Al_2O_3 im Bolus und das Fe_2O_3 in den Eisenerzoolithen angereichert wurde.

W. HOFFMANN (Hamburg): Über die Kristallstruktur des Whewellit $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Whewellit kristallisiert monoklin prismatisch mit den Gitterkonstanten $a_0 = 6,29_3 \text{ \AA}$, $b_0 = 14,59 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,97_5 \text{ \AA}$, dem Winkel $\beta = 107^\circ 1,5'$ und enthält $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Verhältnis der Gitterkonstanten ist nicht mit dem morphologischen Achsenverhältnis, das sich nach der Aufstellung von MILLER ergibt, verträglich; vielmehr ist die Flächenindizierung entsprechend $a_0 : b_0 : c_0 = a/2 : b : c/2$ abzuändern.

Aus Äquator-WEISSENBERG- und Äquiinklinations-WEISSENBERG-Aufnahmen um [001] und [010] wurden die Röntgenstrahlinterferenzen und durch photometrische Messung ihre relativen Intensitäten bestimmt. Die beobachtete Auslöschungsregel führt auf die Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$. Die Auslöschungsregel ist an drei Stellen durch die sehr schwachen Interferenzen (050), (015) und (005) durchbrochen. Diese Interferenzen gehören aber nachweislich einem Gitter an, das sich gesetzmäßig dem Whewellit-Grundgitter überlagert. Aus diesem Grunde wurden diese Reflexe in der Auslöschungsregel nicht berücksichtigt.

An Hand von PATTERSON-Synthesen, Schnitten und Projektionen im PATTERSON-Raum, und auf Grund des gewichteten reziproken Gitters wird gezeigt, daß die beobachtete starke Schwächung der Schichtlinien mit ungeradem Aufzählungsindex bei Drehaufnahmen um die b-Achse zu einer Pseudozelle mit der halben Translation in Richtung [010] führt. Der Pseudozelle kommt die Pseudosymmetrie der Raumgruppe $I2/m - C_{2h}^3$ zu.

Für die Pseudozelle des Whewellit konnten aus den PATTERSON-Projektionen und PATTERSON-Schnitten Atomlagen abgeleitet werden. Die Parameter ließen sich an Hand von FOURIER-Projektionen und Differenzsynthesen so weit verfeinern, bis man sicher sein konnte, daß die Koordinaten in den Grenzen einer Näherungsstruktur richtig sind. Zwei unabhängige planare (C_2O_4) -Molekülkomplexe werden parallel (010) und parallel (101) gefunden. Nach Methoden von LUZZATI und BOOTH ließ sich aus dem Grad der

Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Strukturamplituden der mittlere Fehler in den Atomkoordinaten zu $|\Delta r| = 0,05 \text{ \AA}$ abschätzen. Wie man sich den Übergang von der Pseudosymmetrie zur wahren Gittersymmetrie vorzustellen hat, wird an den nach ARMED & CRUICKSHANK verschiedenen C—O-Bindungslängen innerhalb einer (C₂O₄)-Gruppe diskutiert, die der Ebene (101) parallel liegt, und die mit der Pseudosymmetrie 12/m nicht verträglich ist.

Aus der bestimmten Struktur heraus wird sowohl die Spaltbarkeit des Whewellits nach (101) und 010) wie auch die Verzwillingung nach (101) verständlich.

E. HÖHNE (Berlin-Adlershof): **Die Kristallstruktur des Anhydrit—CaSO₄.**

Schon 1925/26 wurden zwei voneinander verschiedene Strukturvorschläge für den Anhydrit vorgebracht (1) (2) (3) und im Strukturbericht Bd. 1 (4) darüber referiert, ohne daß eine Entscheidung herbeigeführt werden konnte. Trotzdem wurde der Strukturvorschlag von E. C. S. DICKSON und W. BINKS (2) als H₁-Typ (Anhydrit-Typ) in den Typenteil der Strukturberichte aufgenommen und als HO₁-Typ (Anhydrit-Typ) in den Band 1/4 des Tabellenwerkes von LANDOLT-BÖRNSTEIN (5) übernommen. Durch unsere Strukturbestimmung mit Hilfe von PATTERSON-, Minimum- und Elektronendichtefunktionen wurde jedoch dieser Strukturvorschlag widerlegt und der andere, bisher kaum beachtete Strukturvorschlag von WASASTJERNA (1) und (3) im wesentlichen bestätigt. Verfeinerte Atomkoordinaten ($R = 0,18; 0,16; 0,15; 0,10$ für (h11), (hk0), h01) und (0kl)) ergaben eine Erniedrigung der Symmetrie der SO₄-Gruppe auf mm2 sowie SO-Atomabstände zwischen 1,46 Å und 1,48 Å in guter Übereinstimmung mit den Abständen in anderen Strukturen mit SO₄-Tetraedern.

Literatur

- (1) WASASTJERNA, J. A.: Soc. Sci. Fenn., Comm. Phys.-Math. **2**, 26 (1925).
- (2) DICKSON, E. C. S. u. BINKS, W.: Phil. Mag. **2**, 114 (1926).
- (3) WASASTJERNA, J. A.: Phil. Mag. **2**, 992 (1926).
- (4) Strukturbericht Bd. 1, S. 340 und S. 380.
- (5) Tabellenwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN, I/4, S. 59.

G. HOPPE (Halle): **Petrogenetisch auswertbare morphologische Erscheinungen an akzessorischen Zirkonen.**

Die mannigfaltigen morphologischen Erscheinungen der akzessorischen Zirkone betreffen sowohl ihre Oberfläche wie ihr Kristallinneres. Die äußeren Formen sind in den verschiedenen Gesteinsarten unterschiedlich. Überraschend häufig treten Zirkone ohne Kristallflächen auf. In primären Gesteinen werden diese Formen meist auch durch Wachstumsvorgänge gebildet, was aus Beobachtungen über die Beziehungen der äußeren Formen zu den älteren Zirkoneinschlüssen hervorgeht. Es gibt Merkmale äußerer Formen, die für bestimmte Gesteinsarten typisch sind und nur wenig Konvergenzerscheinungen unterliegen. Im Innern der Kristalle finden sich oft Anzeichen für das Vorhandensein von Einschlüssen älterer Zirkone. Letztere sind bei der Gesteinsbildung im festen Zustand übernommen worden und dann weitergewachsen. Diese Erscheinung ist sehr weit verbreitet und vermittelt wichtige Aussagen über die Vorgeschichte und Entstehung der Gesteine.

G. HUCKENHOLZ (Köln): **Ein Beitrag zur Petrochemie der Sandsteine.**

Rund 350 chemische Analysen von Sandsteinen wurden aus der Literatur zusammengetragen. Nur etwa 250 erwiesen sich als zuverlässig und konnten unter Verwendung der NIGGLI'schen Äquivalentnorm auf ihren möglichen quantitativen Mineralbestand umgerechnet werden.

Die Vieldeutigkeit der Mineralberechnung aus der chemischen Analyse wird eingeschränkt, indem nur auf Plagioklas, Kalifeldspat, Vermikulit, Muscovit und Quarz sowie bei Al_2O_3 -Überschuß auf Kaolinit bezogen wird. Aus den Mengenrelationen von Quarz, Feldspäten und Phyllosilikaten wird die Zuordnung der umgerechneten Sandsteinanalysen zu den einzelnen Sandsteintypen auf der Basis der Q—F—P-Klassifikation (HUCKENHOLZ 1961) vorgenommen und mit Hilfe der NIGGLI-Werte, die nach Art der Variationsdiagramme aufgetragen sind, kritisch diskutiert.

Aus der mittleren chemischen Zusammensetzung der Sandsteine, der Arkosen und der Grauwacken, läßt sich eine mittlere chemische Zusammensetzung für die Sandsteingruppe ableiten und der mittleren Zusammensetzung, die 1904 von CLARKE für die Sandsteine gegeben wurde, gegenüberstellen.

L. ICKERT (Berlin): Über die Beziehungen zwischen Epitaxie und der Oberflächenrealität der Unterlage.

Es werden die allgemeinen Bedingungen besprochen, unter denen die Epitaxie geeignet ist, als Verfahren zum Nachweis der Störungen von Oberflächen zu dienen. Anhand empirischer Befunde im System Alanin/Glimmer werden verschiedene Aspekte diskutiert, in denen sich die Rolle der Trägerbeschaffenheit äußert. Insbesondere gilt dies für den Einfluß von Stufen auf Abscheidung und Orientierung der aufwachsenden Kristalle.

H. JAGODZINSKI (Karlsruhe): Neue Wege der Strukturforschung.

Zentrosymmetrische Strukturen können heute nach verschiedenen Verfahren (Ungleichungen, statistische Verfahren) bestimmt werden, sofern sichere Intensitätsdaten vorliegen. Dagegen gibt es noch keine zuverlässige Methode, das Symmetriezentrum nachzuweisen. Für komplizierte Strukturen ohne Symmetriezentrum ist die Kenntnis der experimentell noch unzugänglichen Phasen wichtiger als die Messung der Amplituden. Die FOURIER-Synthese allein ist hier ein sehr unzuverlässiges Hilfsmittel; auch die sogenannten Zuverlässigkeitsfaktoren liefern keine sicheren Hinweise. Aus diesen Gründen gewinnen indirekte Phasenbestimmungsmethoden an Interesse. Zu ihnen gehören: der isomorphe Ersatz einzelner Komponenten, die Anwendung von Strahlen in der Nähe von Absorptionskanten oder die Kopplung verschiedener Beugungsverfahren mit der Röntgenbeugung, z. B. Neutronenbeugung oder Elektronenbeugung. Die Methoden benötigen z. T. sehr genaue Intensitätsdaten, deren automatische Sammlung heute unerlässliches Hilfsmittel ist; die Anforderungen an die Meßgenauigkeit steigern den experimentellen Aufwand beträchtlich.

Die experimentelle Untersuchung der Fehlordnung in Kristallen erfordert die Messung sehr schwacher Intensitäten, und damit die Anwendung besonderer experimenteller Maßnahmen, wenn die Zahl der Fehlstellen klein im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome ist. Während ein- und zweidimensionale Fehlordnungsprobleme heute bereits relativ leicht zu übersehen sind, bereiten die Kooperationseffekte dreidimensionaler Strömungen noch beträchtliche Schwierigkeiten. Grundsätzlich kann man die bisher beobachteten Fehlordnungserscheinungen in zwei Gruppen einteilen:

In Gruppe 1 gehören die Störungen der Translationsgeometrie des Gitters, hier ergeben sich direkte Einflüsse auf die Schärfe und die Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe.

Bei der Gruppe 2 handelt es sich um lokale Fehlstellen, deren Einfluß auf die Gittergeometrie unbedeutend ist. Sie erzeugen diffuse Reflexe neben den scharfen. Die Intensitätsänderung der scharfen Reflexe ist mathematisch einfach erfaßbar. Diese Verhältnisse werden an einigen Beispielen diskutiert.

H. KIRSCH (Essen): **Mineralogische Probleme in Hochdruckdampfkraftwerken.**

1. Wasser und Wasserdämpfe extremer Reinheit (bis 600° C und 300 atü) zirkulieren im Rohrsystem der Großkessel und treiben die Turbinen. In den Ablagerungen der Rohre wurden nachgewiesen:
Magnetit, Apatit, Triplit, Diopsid und selten Cristobalit.
Auf den Turbinenschaukeln können sich abscheiden:
Amorphes SiO₂, Quarz, Hämatit, Magnetit, Aluminogel, Nadeleisenerz, Cuprit, Tenorit, Nephelin, Nosean, Sodalith, Diopsid, Triplit, Thenardit, Natriumchlorid, Themonatrit und Graphit.
2. In den Feuerräumen (Temperatur bis über 1800° C) korrodieren Steinkohlenschlacken in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der herrschenden Atmosphäre die Chromitstampfmassen unter Bildung von Aluminatspinellen, Korund, Ägirinaugit, durch Oxydation des FeO-Anteils des Chromit oder bei hohen Temperaturen einfach durch Lösung. SiC-Stampfmassen erleiden Korrosion durch Mullitbildung, durch Reaktion entstehenden flüssigen Eisens mit der Masse zu Ferrosilizium und Graphit. Schamottestampfmassen werden teilweise zu Herzynit, Anorthit und Ägirinaugit umgebildet.
Braunkohlen bilden als Rückstände relativ wenig korrosive Eisenoxyde, Anhydrit und Quarz.
Vanadiumhaltige Ölaschen wirken stark korrodierend und liefern als Korrosionsprodukte Natriumvanadate und Eisenoxyde.
3. Die Verschmutzungen der Heizflächen bestehen bei steinkohlegefeuerten Kesseln vorwiegend aus Schlackegaskügelchen und Mischsulfaten, bei braunkohlegefeuerten Kesseln vor allem aus Eisenoxyden und Anhydrit und bei Feuerung mit Heizöl oft aus Natriumvanadaten und schwefelsäurebeladenen Ölrüßbällchen, sowie Natrium-Eisensulfaten.
4. Flugstäube der steinkohlegefeuerten Kessel eignen sich als Zementzuschlag und zur Herstellung von Bausteinen. Das glasige Schlackegranulat dieser Kessel ist nach Rekristallisation vermutlich als Straßensplitt verwendbar. Unbehandeltes Schlackegranulat eignet sich zur Bausteinherstellung.

D. KLEMM (München): **Die Synthese der Mischkristallreihen NiS₂—NiSe₂ und CoS₂—CoSe₂ mit ihren Beziehungen zum natürlichen Auftreten von Vaesit-Blockit und Catterit-Trogtalit.**

Referat nicht eingegangen

K. KOHLER (Berlin): **Dilatometeruntersuchungen an monomineralischen Gesteinen.**

Das Wärmeausdehnungsverhalten fester Körper stellt eine Meßgröße dar, die von mehreren Faktoren bestimmt wird. Die in Frage kommende Meßmethode wird vom Untersuchungsgut und dem beabsichtigten Verwendungszweck des Materials bestimmt.

Die auf reiner Gitterschwingung beruhende Ausdehnung kann röntgenographisch gemessen werden. Heterogen zusammengesetzte Mineralverbände werden vorwiegend mit mechanisch arbeitenden Meßmethoden untersucht, da neben der atomaren Abstandsänderung noch weitere Ausdehnungsfaktoren auftreten, wie sie beispielsweise durch Korngröße, Textur oder Bindemittel gegeben sind und daher röntgenographisch nicht erfaßt werden.

Es wird von Untersuchungen an Quarziten und Sandsteinen berichtet, die dilatometrisch keine Einregelung aufwiesen. Hierbei konnte folgende Näherungsformel für den Einfluß von Korngröße (und Bindemittel) bei unregelter Textur ermittelt werden:

$$\lg K_{\varnothing} = C \cdot AK_{\text{eff}} + B,$$

wobei K_{\varnothing} = Korndurchmesser und AK_{eff} = linearer Ausdehnungskoeffizient (mechanisch gemessen in %) darstellen. Die Konstanten C und B sind aus den experimentell ermittelten Kurvenverläufen zu entnehmen. Weiterhin sollen bereits vorliegende Ergebnisse aus einer z. Z. laufenden Untersuchungsreihe an Quarziten über den Einfluß des Einregelungsgrades auf das Ausdehnungsverhalten kurz besprochen werden.

M. KOLTERMANN (Clausthal): Die Bildung von Olivin mit niedriger Lichtbrechung beim thermischen Zerfall von Serpentin.

Die Zersetzung von Serpentin und die Bildung von Olivin und einer amorphen Phase im Temperaturbereich von 600—800° C und die Bildung von Enstatit bei Temperaturen über 1000° C sind bisher nur unzureichend untersucht worden (1). Besonders der Aufbau dieser Olivine und die Reaktionen zwischen 800—1200° C sind hier von Interesse. Nach den bisherigen Theorien bildet sich zunächst Olivin und Kieselglas und durch Reaktion beider Komponenten Enstatit, wobei die Auffassungen im Hinblick auf die Reaktionstemperatur nicht einheitlich sind und die Bildung von Enstatit bei der Zersetzung von Antigorit teilweise überhaupt bezweifelt wird (2).

Zu diesen Problemen wurden Untersuchungen an verschiedenen Serpentinproben durchgeführt. Dabei wurden röntgenographische, optische und ultrarotspektroskopische Untersuchungen zur Klärung der Fragen herangezogen. Bei allen Proben (auch beim Antigorit) ließ sich die Enstatitbildung röntgenographisch und ultrarotspektroskopisch nachweisen. Überraschend ist die niedrige Lichtbrechung der entstehenden Olivine, die bei $n = 1,55$ — $1,56$ liegt und bei Beginn der Enstatitbildung langsam zu einem Endwert von $1,63$ — $1,64$ ansteigt. Die erhitzten Serpentine zeigten im Dünnschliff undulöse Auslöschung. Röntgenographisch lassen sich bei den entstehenden Olivinen keine Gitteranomalien nachweisen. Auch mit Hilfe der DTA läßt sich die Umwandlung der Serpentine gut verfolgen.

Auf Grund der Beobachtungen wird die Ansicht vertreten, daß sich entgegen den bisher üblichen Auffassungen bei der Zersetzung von Serpentin nicht Olivin und Kieselglas bildet, sondern amorphes $MgSiO_3$, das bei Temperaturen über 1000° kristallisiert und sich dann im Röntgendiagramm als Enstatit bemerkbar macht. Diese Angaben werden gestützt durch Untersuchungen über die Reaktion zwischen Forsterit bzw. Olivin und Kieselsäure.

Literatur

1. EPPRECHT, W. u. BRANDENBERGER, E.: Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. **26** (1946), 229—254.
2. GRUNER, J. W.: Amer. Miner. **24** (1939), 186.

S. KORITNIG (Göttingen): Eine bemerkenswerte Differentiationsabfolge um und in Blasenräumen eines Basaltes, sowie hydrothermale Umwandlungserscheinungen des umgebenden Muttergesteins.

In einem Olivin-führenden Feldspatbasalt (Bramburg bei Adelebsen) finden sich Blasenräume. Vom normalen, feinkörnigen Muttergestein trennt sie eine grobkörnige, „pegmatitische“ Übergangszone. Ihr folgen sulfidische Erze und dann eine Abfolge verschiedener Zeolithe. Der restliche Hohlraum ist meist mit Saponit gefüllt. Wir haben hier die Auswirkung sich zu Blasen konzentrierender leichtflüchtiger Bestandteile, im wesentlichen Wasser, das vermutlich aber hauptsächlich aus aufgenommenen Sedimenten stammt.

Diese bis in den Hydrothermalbereich gehende Mineralfolge wird durch eine hydrothermale Autometasomatose überlagert. Viele der Blasenräume zeigen einen dunkleren, „vergrünt“en Saum im Muttergestein, in dem vor allem der Olivin zu einem Fe-haltigen Montmorin-Mineral pseudomorphosiert ist. Er gibt ein Erscheinungsbild, wie wir es von manchen Diabasen und Melaphyren her kennen.

H. LEHMANN und H. URBAN (Clausthal-Zellerfeld): Technische Einsatzmöglichkeiten westfälischer Unterkreide-Glaukonite.

Unter Mitarbeit von H. LEUPOLD und M. WIST wurden Untersuchungen zur Frage der technischen Einsatzmöglichkeiten autigen entstandener Glaukonite der Unterkreide des Egge-Gebirges und des Teutoburger Waldes durchgeführt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. Das Material (S-Werte zwischen 15 und 20 mval/100 g) läßt sich zur Wasserenthärtung einsetzen, doch kann es in wirtschaftlicher Hinsicht mit den handelsüblichen „Permutiten“ auf Kunstharz-Basis nicht konkurrieren.
2. Die untersuchten Glaukonite geben — wie Auslaugungsversuche zeigten — einen Teil ihres Kaliumgehaltes ab, woraus insbesondere bei sauren Böden eine Düngewirkung resultiert. Ein wirtschaftlicher Einsatz kommt jedoch auch hier nicht in Betracht.
3. Aus den untersuchten Glaukoniten lassen sich vorzügliche Farben herstellen, ein Vorzug des Materials ist in diesem Zusammenhang seine Wetterbeständigkeit. Gereinigter Glaukonit mit geringfügigen Zusätzen von Titanweiß zur Erzielung der Deckkraft ergibt eine olivgrüne Farbe, die insbesondere für Tarnanstriche in Betracht zu ziehen ist. Gemische aus Glaukonit und Chrom- bzw. Zinkgrün führen zu sattgrünen Farbtönen, die den handelsüblichen reinen Chrom- bzw. Zinkfarben nicht nachstehen.
Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung unter Berücksichtigung der lagerstättenkundlichen Gegebenheiten und der anzuwendenden Aufbereitungsverfahren führte zu erheblich niedrigeren Herstellungskosten für Glaukonitgrün gegenüber den entsprechenden Chrom- und Zinkfarben.
4. Weitere Untersuchungen ergaben, daß das Material als Zusatz für Formsande verwendbar ist.

H. LERZ (München): Ein experimenteller Beitrag zur Feldspatverwitterung.

Es werden Verwitterungsversuche an Mikrokin beschrieben, welche mit dem Ziel angestellt wurden, die bisher noch ungeklärten Bildungsbedingungen für Kaolinminerale aus Feldspäten unter atmosphärischen p-t-x-Verhältnissen zu erfassen.

Der Abbau des Feldspates und die Mineralneubildung in schwefelsaurem wäßrigem Medium wurden bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom pH-Wert verfolgt. Es werden die Bildungsbedingungen für die neugebildeten Phasen K—Al-Alaun, Halloysit und eine glimmerähnliche Phase X dargelegt und die aus der Lage, Intensität und Schärfe der Interferenzen resultierenden Strukturmerkmale der silikatischen Neubildungen diskutiert.

Der Verwitterungsverlauf läßt eine Deutung des Reaktionsmechanismus für die Kaolinisierung von Feldspat zu, die an die Vorstellungen von CORRENS und v. ENGELHARDT (1939) anknüpft. Die Versuche beweisen, daß die Bildung der Verwitterungssilikate unter den gegebenen Versuchsbedingungen über Ionenlösungen geht.

H.-H. LOHSE (Kiel): Der Koenenit, seine Umwandlungsprodukte und ihre Beziehungen zur Pyroaurit-Sjögrenit-Gruppe.

Koenenit $[4 \text{ NaCl} \cdot 4 \text{ MgCl}_2 \cdot 5 \text{ Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ Al(OH)}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}]$ ist ein bisher nur in den Salzlagern des deutschen Zechsteins gefundenes Mineral. Es kann mit Hilfe von GUINIER-Aufnahmen gezeigt werden, daß die bislang als unterschiedlich angesehenen Koenenite verschiedener Vorkommen bis auf eventuellen isomorphen Ersatz identisch sind.

Durch Feuchtigkeits- oder Wasserbehandlung wandelt sich der Koenenit in chloridärmere Substanzen um:

Umwandlungsprodukt I: $4 \text{ MgCl}_2 \cdot 5 \text{ Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ Al(OH)}_3 \cdot (?) \text{ H}_2\text{O}$
(auch natürlich vorkommend)

Umwandlungsprodukt II: $5 \text{ Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ Al(OH)}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Um die Existenzbedingungen des Koenenits und seiner Umwandlungsprodukte zu klären, wird das System $\text{MgCl}_2\text{—Mg(OH)}_2\text{—Al(OH)}_3$ untersucht, und zwar wegen der kürzeren Reaktionszeiten zunächst unter hydrothermalen Bedingungen bei 1000 atm $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und höheren Temperaturen (400 und 300° C). Dabei wird bei Anwesenheit von MgCl_2 stets das Umwandlungsprodukt I erhalten. Die Verschiebung der Basisinterferenzen kann auf den MgCl_2 -Anteil und das Verhältnis $\text{Mg(OH)}_2 : \text{Al(OH)}_3$ zu-

rückgeführt werden. Das Umwandlungsprodukt II konnte bisher nicht gefunden werden. Auch eine Bildung von Koenenit bei Zugabe von Natriumchlorid war nicht festzustellen.

Auffällige Ähnlichkeiten in den Pulverdiagrammen bestehen zwischen dem Umwandlungsprodukt I und der Pyroaurit-Sjögrenit-Gruppe [$\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <rhomboedrisch> — <hexagonal>]. Der ebenfalls in diese Gruppe gehörende Manasseit [$\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <hexagonal>] läßt sich synthetisch leicht bei $300^\circ \text{C}/1000 \text{ atm p}_{\text{H}_2\text{O}}$ gewinnen.

H. MEIXNER (Knappenberg): **Thermalminerale bei Quellaustritten von Badgastein, Salzburg¹⁾**.

Bei einigen Quellaustritten der Badgasteiner Thermen ($t = 35,6\text{--}48,3^\circ \text{C}$), am günstigsten im nicht genutzten Fledermausstollen, wurden an den von Wasser besprühten und überronnenen Ulmen Sinterbildungen und Salzausscheidungen gesammelt und mineralogisch untersucht. Es handelt sich um ein akratiches (nur $324 \text{ mg/kg H}_2\text{O}$ Festschubstanz), radioaktives ($1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g U/kg}$; $506 \cdot 10^{-12} \text{ g Ra/kg}$; $53,5 \cdot 10^{-9} \text{ C Radon/kg H}_2\text{O}$) Thermalwasser ($t = 36,5^\circ \text{C}$).

Im UVL lebhaft grün fluoreszierende Warzensinter bestehen aus Kalkspat, Opal und wahrscheinlich auch etwas Gips. Nur nahe des Quellaustritts bei $t > 32,3^\circ \text{C}$ tritt Thenardit (Na_2SO_4) auf, während sonst im Temperaturgefälle Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) verbreitet ist. Örtlich wurden Salzkruften aus Steinsalz /xx, (100)/ und Sylvit /xx, (111)+(100)/ nachgewiesen. Überraschend die Auffindung von lebhaft orangefarbenen Abscheidungen, die aus dem seltenen Sideronatrit / $\text{Na}_2\text{Fe} \dots (\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ / bestehen. Die Zusammenhänge mit dem Chemismus des Thermalwassers werden diskutiert. Dem Leiter des Forschungsinstitutes, Herrn Prof. Dr. F. SCHEMINZKY, danke ich für die Förderung der Untersuchungen.

¹⁾ Mitt. Nr. 222 aus dem Forschungsinstitut Gastein.

G. MOH (Heidelberg): **Neue Untersuchungen der Mineralgruppe „Zinnkies-Fahlerz“.**

Beziehungen zwischen den Mineralien der Gruppen Zinnkies—Fahlerz sind durch RAMDOHR (1944) bekanntgeworden, sie waren Gegenstand meiner derzeitigen Untersuchungen. Durch röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen ließ sich einwandfrei feststellen, daß die Übergänge „Zinnkies—Luzonit—Famatinit—Fahlerz“ geradezu fließend sind, was sowohl an sehr reichlich vorhandenem natürlichem Material als auch an synthetisch hergestellten Präparaten studiert werden konnte. Als Untersuchungsmethoden wurden Mikroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse, röntgenographische Bestimmungen und gelegentlich die chemische Analyse, besonders bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels, benützt. In umfangreichen systematischen Versuchsreihen gelang es, die meisten dieser Verbindungen und deren Mischungsglieder im Laboratorium synthetisch darzustellen. Nach Abschluß der Arbeit sollen Einzelheiten später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

GERMAN MÜLLER (Tübingen): **Zur Petrographie und Genese der hydrothermal veränderten permischen Quarzporphyr-Tuffe des Kesselbergs bei Triberg (Schwarzwald).**

Terrestrisch abgelagerte saure permische Tuffe des Kesselbergs bei Triberg vom ungeschichtet-porphyrischen Typus wurden durch hydrothermale Lösungen stark in ihrem primären Mineralbestand verändert. Als Neubildungen treten 2M-Muscovit („high silica sericite“), 1M-Hydromuscovit (mit extrem niedriger Doppelbrechung), Quarz, Epidot und ein bisher unbekanntes dioktaedrisches Mineral der Chlorit-Gruppe („Al-Chlorit“) auf, das z. T. Wechsellagerungsstrukturen mit 1M-Hydromuscovit bildet.

Eine ausführliche Beschreibung erscheint demnächst in „Chemie der Erde“.

W. MÜNCHBERG (Hagen): **Untersuchungen im System MgO—CaO.**

Das System MgO—CaO hat für die Herstellung von Sinterdolomit große Bedeutung.

Nach Untersuchungen von KONOPICKY und TROJER (1949) tritt außer einer geringen Löslichkeit von MgO in CaO bei 1600° C keine Mischkristallbildung zwischen beiden Komponenten auf. Anhand von Anschliffen werden Mineralbestand, Textur und Kristallausbildung von Dolomitschacht- und Drehrohrfensinter sowie Ansatzproben aus Dolomitöfen erläutert.

Die dabei gezeigte Tendenz des Periklases zur Sammelkristallisation führt zu Entmischungen und Umorientierungen in der ursprünglichen Struktur des gebrannten Dolomits, was teilweise auch makroskopisch sichtbar ist.

A. NEUHAUS und P. BRENNER (Bonn): **Über Wachstum, Tracht und Färbung hydrothermalsynthetischer Rubine und einer metastabilen Al_2O_3 -Phase.**

Die Kristallisationsphänomene im System Al_2O_3 — H_2O wurden in Gegenwart definierter Mengen an Cr_2O_3 im Autoklavenversuch bei definierten P—T—Zeit-Bedingungen im Temperaturbereich von 250—480° C und Drucken von 150—3500 at untersucht. Als Zuchtgut diente frisch gefälltes, röntgenamorphes $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Ergebnisse

1. Im Temperaturbereich von 250—430° C und Druckbereich von 220—3000 at tritt als stabile Phase nur Böhmit auf. Ab 445—480° C und wechselnden Drucken erfolgt eine quantitative Entwässerung von Böhmit nach Korund. Bis zu Drucken von 650 at tritt eine metastabile Al_2O_3 -Phase auf, die, wie durch Absorptionsspektren nachgewiesen werden konnte, Cr^{3+} -Ionen unter Grünfärbung in das Gitter einbaut, also gemäß (1) ein aufgelockertes Gitter besitzt. Oberhalb 650 at ist nur noch durch Cr_2O_3 -Einbau rot gefärbter Korund stabil.
2. Bei den vorstehenden Synthesen wurden interessante Trachtänderungen als Funktion des Autoklavendrucks beobachtet. Bis etwa 1100 at kristallisieren neben Korundtäfelchen nach (0001), die, wie die Schneesterne, mehr oder weniger skelettförmig nach den hexagonalen Nebenachsen gewachsen sind, auch bereits Büschel doppelbrechender Korundnadelchen, die gern $\pm 60^\circ$ -Winkel miteinander bildeten, deren Nadelachse, im Gegensatz zu den Tafelskeletten, aber $\pm // [c]$ orientiert ist. Bei Steigerung des Druckes auf etwa 3500 at verschwinden die Täfelchen vollständig zugunsten hexagonaler, homogen rot gefärbter Kristallsäulen von ca. 70 μ Länge, die je nach Farbtiefe mehr oder weniger deutlichen Pleochroismus zeigen. Oberhalb 3500 at schließlich wandelt sich die Tracht abermals zu vorherrschendem $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ mit untergeordnetem $\langle 0001 \rangle$. Cr_2O_3 -Einbau und demgemäß Farbintensität der hydrothermalsynthetischen Rubine steigen mit zunehmendem Cr_2O_3 -Angebot von hellrot über tiefdunkelrot bis etwa 31 Mol.-% Cr_2O_3 . Oberhalb dieses Cr_2O_3 -Gehaltes erfolgt, wie bei Verneuilkristallen beschrieben (1), ein Farbumsprung nach grün. Das Absorptionsspektrum dieser Kristalle ergab in der Nähe des Farbwechsels entsprechend (1) eine deutliche Verbreiterung, insbesondere des langwelligen Maximums, d. h. einen diskontinuierlichen Übergang der rot gefärbten Mischglieder in die grünen.
3. Die unter empfindlichen Bedingungen durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen der hydrothermalen Mischglieder kurz vor und nach 31 Mol.-% Cr_2O_3 ergaben, daß die Werte der Gitterkonstanten bei diesem %-Gehalt Cr_2O_3 springen. Es handelt sich somit nicht um eine lückenlose Mischkristallreihe, sondern um zwei begrenzte, deren Darstellungskurven bei ca. 31 Mol.-% Cr_2O_3 diskontinuierlich ineinander übergehen. Es liegt somit ein isodimorphes System mit zwei Cr_2O_3 -Zuständen vor.

Bezüglich der metastabilen Al_2O_3 -Phase sei noch mitgeteilt, daß ihr Röntgendiagramm weitgehend mit einer von TORKAR (2) hydrothermal dargestellten Tonerde-Übergangsphase übereinstimmt.

(1) NEUHAUS, A.: Z. Kristallographie **113**, 1960.

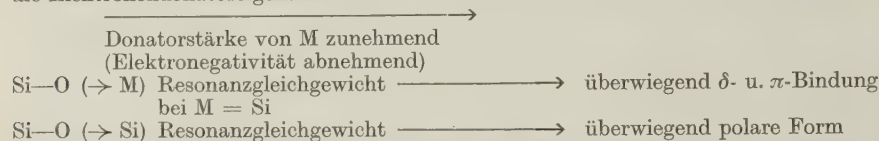
(2) TORKAR: M. Chemie **91**, H. 3, 4, 5.

W. NOLL (Leverkusen): Zur Elektronentheorie der silikatischen Bindung.

Silikatkristalle gehören zu den ausgesprochen heterodesmischen Gittertypen. Während die O—M-Bindung überwiegend polaren Charakter hat, ist die Si—O—Si-Bindung eine Resonanzbindung mit polaren, kovalenten (σ -) und Doppelbindungs- (π -)anteilen; letztere erklären sich aus dem Bestreben des Si-Atoms, die nichtbesetzten 3-d-Niveaus aufzufüllen, wozu die einsamen Elektronenpaare des Siloxansauerstoffes beansprucht werden. Die stabilste Resonanzstruktur scheint diejenige zu sein, in der die drei Bindungstypen im Verhältnis etwa 1 : 1 : 1 beteiligt sind. Hierbei wird formal die Ladung am Si-Atom gleich Null, außerdem wird eine solche Resonanzstruktur am besten den beträchtlich verkürzten Si—O—Si-Abständen gerecht.

Die Bindungsverhältnisse in der Siloxanbindung werden durch Einbau von Atomen oder Atomgruppen, die eine andere Elektronegativität als das Si-Atom haben, im Sinne eines + I- oder — I-Effektes verändert. Diese Zusammenhänge lassen sich sehr übersichtlich an Organosiloxanmolekülen studieren. Die praktische Erfahrung bestätigt hier die nach der Elektronentheorie zu erwartenden Effekte: Substituenten am Si-Atom, die als Elektronenakzeptoren wirken (C_6H_5 , CH_2Br), erhöhen den kovalenten und den π -Bindungsanteil in der Si—O—Si-Bindung; umgekehrt steigern Elektronendonatoren (CH_3 , CH_2NH_2) ihren polaren Charakter. Dies äußert sich in der heterolytischen Spaltbarkeit der Si—O—Si-Bindung durch Säuren oder Basen und damit auch in der Möglichkeit, sie mit Säuren oder Basen katalytisch umzugruppieren (Polymerisation, Depolymerisation, Aequilibrierung).

M^{n+} -Atome in Silikaten gestalten bei gegebenem Polymerisationsgrad die Bindungsverhältnisse Si—O($\rightarrow M$) und Si—O($\rightarrow Si$) um so unterschiedlicher, je stärker die Elektronendonatoreigenschaften von M^{n+} sind:



Der Effekt muß sich um so weniger auswirken, je niedriger der Gehalt an M-Atomen, je höher also der Vernetzungsgrad des Silikates ist. Die bisher vorliegenden qualitativen Erfahrungen über den Säureabbau von Silikaten lassen sich auf dieser Basis verstehen, wobei zugleich berücksichtigt werden muß, daß Substitution von Si durch Al den polaren Bindungsanteil und die acidolytische Spaltbarkeit erhöht.

Bindungsunterschiede der erwarteten Art deuten sich auch in den Mittelwerten der Atomabstände Si—O($\rightarrow M$) und Si—O($\rightarrow Si$) in Silikatgittern an.

Das geochemische Verhalten der Elemente bei der Magmendifferentiation kann vom Standpunkt der Elektronentheorie so interpretiert werden, daß niedrig polymere Silikatanionen eine Bindung mit M-Atomen eingehen, die schwache Elektronendonatoren sind und das Resonanzgleichgewicht in der Si—O—Si-Bindung nur wenig beeinflussen (Mg, Fe) und daß mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Silikatanions das Gitter aufnahmefähiger auch für starke Elektronendonatoren wird (Na, besonders K).

Weiteren Diskussionen wird die Annahme zugrunde gelegt, daß die von flüssigen Organopolysiloxanen bekannten Umgruppierungsreaktionen auch an Silikatanionen in Schmelzsystemen ablaufen können. Als Katalysatoren kommen hier ebenfalls in völliger Analogie zu den Organopolysiloxanen dissoziationsfähige Si—O(\rightarrow)—M(\leftarrow)-Bindungen mit stärker elektropositiven M-Atomarten in Frage. Eine solche Vorstellung führt zu der interessanten Konsequenz, daß in Silikatschmelzen temperatur- und zusammensetzungsabhängige Verteilungsgleichgewichte zwischen polymeren Silikatanionenkomplexen vorliegen, die mit den Strukturen derjenigen der Anionen des Gitters nicht oder nur teilweise übereinzustimmen brauchen.

Die katalytische Umgruppierung erfolgt wie die heterolytische Spaltung der Si—O—Si-Bindung um so leichter, je stärker polaren Charakter die Si—O—Si-Bindung hat. M-Atomarten mit starken Donatoreigenschaften werden also so lange umgruppierend wirken, bis möglichst hochpolymere Si—O—Si-Verbindungen entstanden sind. Damit erfährt die Tatsache, daß in Silikatmineralen von den Anionenstrukturen, die beim Verhältnis Si : O = 1 : 3 bis 1 : 2 möglich sind, diejenigen hoher Dimensionszahl bevorzugt werden (drittes Auswahlprinzip) auch eine reaktionskinetische Ausdeutung.

RENZO PIERUCCINI (Messina): **Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften und der Isotropierungs-Erscheinungen in „Laven“ und Tuffen von Vulcano und Lipari (Äolische Inseln).**

An Hand von Schwarz-Weiß- und Farbdiapositiven werden strukturelle Besonderheiten sowie die makro- und mikroskopischen Verhältnisse der basanitischen „Lava“ von Vulcanello (Insel Vulcano) und des Cordierit-Andesits von Monte Sant'Angelo (Lipari) erläutert.

Wo die ehemaligen Tuffe der Tätigkeit von Fumarolen ausgesetzt waren, sind an den Plagioklasen und Augiten Isotropierungserscheinungen zu beobachten. Es entsteht dabei ein gebleichtes Produkt. Erfährt dieses eine mäßige Erhitzung, so kann es zu Umkristallisationen kommen.

H. VON PLATEN und H. G. F. WINKLER (Marburg): **Kristallisation eines Obsidians bei Anwesenheit von H_2O , NH_3 , HCl und HF unter 2000 at Druck.**

Ein feingepulverter Obsidian wurde mit 15% H_2O bzw. verdünnten Lösungen von NH_3 , HCl und HF in Goldröhrchen eingeschweißt. Unter 2000 at Druck wurden die Kristallisationsfolge und die Kristallisationstemperaturen aus der Schmelze untersucht. Es ergab sich:

Bei Gegenwart von H_2O bzw. verdünnten Lösungen von NH_3 kristallisiert zuerst Magnetit, der in dem System mit H_2O bei tieferen Temperaturen mit der Schmelze unter Bildung von Biotit reagiert, während in dem System mit NH_3 Magnetit stabil bleibt, so daß kein Biotit kristallisiert. Anschließend kristallisiert Alkalifeldspat. Bei tieferen Temperaturen wird das „Eutektikum“ erreicht, bei dem nun auch Plagioklas und Quarz sich zusammen mit Alkalifeldspat ausscheiden.

Bei Anwesenheit von verdünnten HCl - bzw. HF -Lösungen ist die Kristallisationsfolge wesentlich anders. Sie beginnt mit der gemeinsamen Kristallisation von Plagioklas und Quarz, bis die „eutektische“ Zusammensetzung erreicht ist; erst jetzt kristallisiert Alkalifeldspat zusammen mit Plagioklas und Quarz. Auch Biotit wird in diesen Systemen erst im „Eutektikum“ ausgeschieden.

Die Kristallisationsfolgen werden also stark durch die im System befindlichen leichtflüchtigen Bestandteile beeinflusst, was unterschiedliche „eutektische“ Zusammensetzungen zur Folge hat.

Die „eutektische“ Temperatur bei 2000 at Druck liegt im System mit H_2O bei 675° C. Mit steigender NH_3 -Konzentration erhöht sie sich um maximal 20°; mit steigender HCl -Konzentration dagegen wird die Temperatur um 10°–20° erniedrigt; der Einfluß von HF ist noch stärker.

O. E. RADCEWSKI und J. SCHÄDEL (Aachen): **Die Anwendung des Ultramikrotoms in der mineralogischen Forschung.**

Es wird über Versuche berichtet, mit Hilfe eines Diamantmessers Mineralien auf dem Ultramikrotom der Firma E. Leitz/Wetzlar zu schneiden. Die Einflüsse der Kristalleigenschaften (Härte, Struktur, Spaltbarkeit, Korngröße) und der Arbeitsweise (Schnitt- und Vorschubgeschwindigkeit, Einbettungsmittel, evtl. nötige Streckung der Schnitte) werden an Hand von Beispielen erläutert. Da die Schnittticken in der Größenordnung von $500 \pm 100 \text{ \AA}$ liegen (50–300 Elementarzellen), wurde dem Einfluß des „Schneid“-vorganges auf das Kristallgitter besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es zeigt sich, daß verschiedene Gittertypen sehr unterschiedlich auf die mit dem Schneiden verbundene Verformung reagieren. Auch innerhalb eines Gitters ist diese Verformung stark richtungsabhängig. Die Schnitte erweisen sich, wohl durch die Gitterdeformation hervorgerufen, als besonders empfindlich gegen die Wärmebelastung im Elektronenstrom. Über Versuche, die Schnitte strukturell auszuwerten, wird weiter berichtet.

KURT RECKER (Bonn): **Untersuchungen an lösungsgezüchteten NaF/U-Mischkristallen.**

In Fortführung der Untersuchungen partiell-isomorpher Mischsysteme von Alkali- und Erdalkalihalogenuhlen mit Uranverbindungen wurden NaF/U-Mischkristalle aus NaF- und Uranylinitrat- bzw. Uranylacetat-haltigen wäßrigen Lösungen gezüchtet. Aus reinen wäßrigen Lösungen kristallisiert NaF meist dendritisch aus. Dagegen wachsen bereits bei geringen Zusätzen von Uranylsalzen (0,1 — 1 Gew.-%) große (~ 1 cm), klare, gelb gefärbte, würfliche Einkristalle, die unter UV-Licht lumineszieren. Mit steigendem Uranylsalzgehalt ($\geq 1\%$) der Lösung treten neben den Würfelflächen Rhombendodekaederflächen auf, die schließlich trachtbeherrschend werden. Aus den röntgenographischen, mikroskopischen und ultrarotspektroskopischen Untersuchungen der Mischkristalle wird geschlossen, daß als Gastphase im NaF ein Uranylhydroxyd vorliegt, dessen mögliche Orientierung diskutiert wird.

S. RÖSCH (Wetzlar): **Zur Frühgeschichte der Lichtpolarisationsapparate.**

Nachdem im Jahr 1958 die Lehre von der Polarisation des Lichts ihren 150. Geburtstag feiern konnte¹⁾, bringt das Jahr 1962 Gelegenheit, eines anderen großen Pioniers dieses Gebiets zu gedenken, JOH. GOTT. CHRIST. NÖRRENBURG (1787—1862), und da dieser 19 Jahre lang Professor der Mathematik, Physik und Astronomie in Tübingen war, scheint mir die Tübinger Tagung der Mineralogen, die ihm ja besonders viel zu verdanken haben, dazu denkbar geeignet.

Im Vortrag wird die Geschichte und der Aufbau einiger früher Polarisationsgeräte erläutert, und es kann die Auffindung des vermutlichen Originalapparates NÖRRENBURGs aus seiner Darmstädter Zeit (bis 1832) berichtet werden. Er gehört dem auch sonst an optischen Instrumenten reichen Landesmuseum in Darmstadt und gibt Beweise von dem seiner Zeit vorausseilenden optischen Wissen und von der handwerklichen Geschicklichkeit NÖRRENBURGs.

¹⁾ Daß ihr Begründer, der Physiker E. L. MALUS (1775—1812), seine Entdeckung beinahe in Gießen gemacht hätte, wo er um 1796—98 und nach dem Ägyptenfeldzug 1802 als französischer „Bataillonschef vom Genie“ stationiert war und wo er die Tochter des Universitätskanzlers heiratete, wurde in den Gießener Hochschulbl. 6 (1958), Nr. 2 berichtet.

I. SACHER und H. E. SCHWIETE (Aachen): **Die Ausbildungsformen der Kristalle in Wannensteinen.**

Nachdem von SCHWIETE in einer früheren Arbeit eingehend die Glasphasen derartiger Steine untersucht worden waren — die Untersuchungen über die Reaktionen dieser Glasphasen werden an einer anderen Stelle unseres Instituts weitergeführt —, sollte nun in der vorliegenden Arbeit die Form und Ausbildung der kristallinen Phasen in derartigen Steinen näher untersucht werden. Hierbei wird — neben anderen Steinarten — vor allem auf das Gefüge der verschiedenen Zonen von ZAC-Steinen und die Art der Änderungen in ihren kristallinen Phasen beim Verschleiß in der Glaswanne eingegangen. Es werden besonders die Ausbildung, Größe und Orientierung der einzelnen Kristallarten ebenso wie die Art ihrer Verwachsungen diskutiert, und es werden die Übergangsschichten zwischen den einzelnen Zonen mit verschiedener Kristallausbildung, die durch unterschiedliche Abkühlbedingungen entstehen, beschrieben.

R. SCHÖNENBERG (Tübingen): **Die Tektonik im Westalb-Hegau-Bodenseegebiet und ihre Bedeutung für den tertiären Vulkanismus.**

Die tektonischen Elemente des in Rede stehenden Raumes bestehen ausschließlich aus solchen der Krustendehnung wie syn- und antithetischen Verwerfungen, Gräben, Horsten und dgl. Die alpine Orogenese hat sich also, wie die Ergebnisse der Erdöl-exploration zeigen, nicht in Form allmählich ausklingender Falten oder Schuppen über den Streifen der subalpinen (gefalteten) Molasse hinaus nach Norden ausgewirkt.

Die Störungen treten meistens gebündelt zu Störungszonen auf, zwischen denen praktisch ungestörte Flächen liegen. Im Raume Westalb-Hegau-Bodensee treffen sich Störungszonen von 3 verschiedenen Richtungen: 1.) Rheinische (\pm meridionale), 2.) herzynische (NW—SE), 3.) schwäbische (WSW—ENE) Richtung.

Die Vorkommen des tertiären Vulkanismus sind gebunden an die Kreuzungsbereiche herzynischer und meridionaler Bewegungszonen. Die schwäbischen Elemente scheinen keine Bedeutung für den Magmenaufstieg gehabt zu haben.

Das Urach—Kirchheimer Vulkangebiet liegt an der Überschneidung des herzynischen Fildergraben-Bruchsystems mit einer meridionalen Störungzone, die sich durch die Schwäbische Alb, Oberschwaben, südöstliches Bodenseegebiet bis in die Furche des Alpenrheins zwischen Säntis und Bregenzer Wald, vermutlich sogar darüber hinaus nach S verfolgen läßt („Urach-Alpenrhein-Lineament“).

Die Hegau-Vulkane sind an das 2. große Störungskreuz des Raumes gebunden, das von der Freiburg—Bodensee-Zone und der Hegau-Nordsüd-Zone gebildet wird. Der Freiburg—Bodensee-Zone kommt zweifellos größte tektonische Bedeutung zu, durchquert sie doch 4 verschiedene tektonische Einheiten: Oberrheintal-Graben, Schwarzwald-Grundgebirge, Westalb und Vorlandmolasse. Dem entspricht ihre Bedeutung für den tertiären Magmenaufstieg: In ihrem Verlauf finden sich die Hegau-Vulkane und 2 kleine Vorkommen im Schwarzwald, im Kreuzungsbereich mit dem Oberrheintalgraben die Freiburger Vulkane und der Kaiserstuhl.

Als wichtigstes Element der Hegau-Nordsüd-Zone hat sich die „Immendinger Flexur“ erwiesen (A. SCHREINER¹⁾).

An den sonstigen Parallelstörungen und deren Kreuzungen ist bisher kein Vulkanismus bekanntgeworden. An der Kreuzung des herzynischen Hohenzollergrabens mit dem rheinischen Lauchertgraben wird z. Z. durch ein enges magnetisches Vermessungsnetz geprüft, ob hier etwa Magma aufgestiegen, aber nicht ganz bis an die Erdoberfläche gelangt ist.

Zusammenfassend kann man für den in Rede stehenden Raum ableiten, daß das Magma nur an solchen Stellen in größerem Umfange an die Erdoberfläche aufgestiegen ist, wo sich die relativ bedeutendsten Störungszonen kreuzen. Diese zeichnen sich im vorliegenden Falle allesamt dadurch aus, daß es in ihrem Verlaufe mindestens seit der Jurazeit zu bruchhaften oder weitspannigen (epirogenen) Bewegungen gekommen war.

¹⁾ SCHREINER, A.: Über den Weißen Jura im Hegau. — (Im Druck)

H. SCHRÖCKE (Heidelberg): Heterotype Mischbarkeit von Rutil- und Wolframgitter.

Mit kristalchemischer und thermodynamischer Diskussion der Festkörpergleichgewichte in den Systemen $\text{TiO}_2\text{—FeNbO}_4$, $\text{FeNbO}_4\text{—FeTaO}_4$ und $\text{FeWO}_4\text{—FeTaO}_4$ läßt sich zeigen, daß kein statistischer Übergang des Rutilgitters in das Wolframgitter möglich ist und daß beim Verschwinden der Mischungslücke keine Phasenkoexistenz höherer Ordnung, sondern 1. Ordnung vorliegt.

Nach Abschluß der Untersuchungen wird die Arbeit ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht.

H. SCHUMANN (Dresden): Reflexionskurven an nichtopaken Substanzen.

Die Reflexion an ebenen, glatten Trennungsfächen eines flüssigen oder festen Mediums gegenüber einem gasförmigen wird von mehreren Gesetzmäßigkeiten beherrscht. Für einen bestimmten Einfallswinkel gilt das BREWSTER'sche Gesetz $n = \tan \alpha$. Das Intensitätsverhältnis zwischen einem einfallenden und dem zugehörigen reflektierten Bündel, deren Schwingungsrichtungen in der Einfallsebene sich

vollziehen, wird von der FRESNEL'schen Beziehung beherrscht:
$$S_p = \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)}$$

S_p = Reflexionskoeffizient für parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht. α = Winkel der einfallenden Welle, β = Winkel der gebrochenen Welle. Die Kurve der

Intensitätsverhältnisse hat ihr Minimum beim Polarisationswinkel. Dieser läßt sich direkt bei Verwendung eines Goniometers mit Nikol oder aus der Intensitätskurve (Photoelement) geometrisch und rechnerisch bestimmen. Daraus kann die Lichtbrechung (n) und Dispersion (z. T. auch die Doppelbrechung) durchsichtiger Substanzen abgeleitet werden. Dies Verfahren kann mit Vorteil angewandt werden, wenn die Lichtbrechung der zu prüfenden Substanz sehr hoch ist oder wenn die zu prüfende Fläche schwer zugänglich ist (gefaßte Schmucksteine). Ungefähre Bestimmungen lassen sich noch an Flächen von $\frac{1}{2}$ mm² Größe durchführen.

H. E. SCHWIETE (Aachen): Über die Konstitution glasiger Hochofenschlacke.

Die Beurteilung der Güte und der Hydraulizität der Hochofenschlacke, die für hydraulische Bindemittel Verwendung findet, erfolgt aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der verschiedenen Moduli aus den einzelnen Oxyden. Diese wurden im Laufe der letzten Jahre mehrfach modifiziert.

Nach neuen Untersuchungen hat sich aber herausgestellt, daß die chemische Betrachtungsweise allein nicht ausreichend ist, um die verschiedene Hydraulizität der Schlacken zu klären. Es hat sich gezeigt, daß der physikalische Zustand der Schlacke, die Menge des Glasgehaltes und die Abstichtemperatur sowie die Granulationsgeschwindigkeit von großem Einfluß sind. An Hand der Ergebnisse von systematischen Untersuchungen wird der Zusammenhang der Druckfestigkeit von Hochofenzementen mit hohem Schlackengehalt von der Vorgeschichte der Hochofenschlacke nachgewiesen. Eine Deutung ergibt sich aus der Struktur des Glases, die kurz zur Diskussion gestellt wird.

H. A. SECK (Köln): Beitrag zur Geochemie der Hauynsanidinite (Gleesite) des Laacher Seegebietes.

Von den Auswurfgesteinen der grauen Laacher Trachyttuffe wurden 20 Auswürflinge der Gruppe der Hauynsanidinite mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Flammenphotometrie auf Makro- und einige Spurenelemente untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl am Gesamtgestein als auch an den Einzelmineralien nach Abtrennung auf einem Magnetscheider vorgenommen.

Wie bekannt ist, bestehen die Hauynsanidinite aus wechselnden Mengen von Plagioklas, Hornblende, Augit, Sanidin und Hauyn. Diese Unterschiede der modalen Zusammensetzung kommen in den K₂O-Gehalten der chemischen Analysen zum Ausdruck, die von 2,5% in den dunklen Typen bis zu 7,5% in den hellen Typen schwanken, während die Na₂O-Gehalte mit Werten zwischen 4,5% und 5% kaum variieren. Die Untersuchungen an Spurenelementen hatten folgende Ergebnisse. Die Gehalte von Rb₂O, SrO und BaO schwanken stark, und zwar unabhängig vom K₂O-Gehalt. Die Auswürflinge mit den höchsten BaO-Gehalten haben die geringsten Rb₂O-Gehalte und umgekehrt.

K.-F. SEIFERT (München): Orientierte Verwachsung von Beryll und Ilmenit.

Fast farbloser Aquamarin (Brasilien) enthält dünne Ilmenit-Täfelchen parallel (0001) orientiert eingelagert. Die Kanten der sechseckigen, z. T. skelettförmigen Täfelchen, sehr wahrscheinlich [210] = Lot auf (1010), bilden mit der a-Achse des Berylls einen Winkel von $\pm 17^\circ$. Diese Richtung entspricht den Si-Si-Verbindungen benachbarter (SiO₄)-Tetraeder in den (Si₆O₁₈)-Ringern und kann rational angenähert werden durch [10.3.0] (17° 00' zu Beryll-a) oder [310] (19° 06' zu Beryll-a). Die Verwachsung kann atomistisch, durch Vergleich der Sauerstoff-Packungen der beiden Strukturen, verständlicher gemacht werden als durch Maschen-Analogien der verwachsenden Netzebenen. Aus der Form der Ilmenit-Kristalle und aus den Wachstumserscheinungen des Berylls wird geschlossen, daß eine Entmischungserscheinung vorliegt.

Das Untersuchungsmaterial verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. F. EPPLE, Freyung v. W.

P.-J. SELL (Tübingen): **Wachstum und Grenzflächeneigenschaften von Alaunen.**

Durch Messung des Randwinkels, der sich zwischen zwei nichtmischbaren Phasen auf frisch gewachsenen Kristallflächen von Alaunen einstellt, können Unterschiede der Grenzflächenenergien verschiedener Flächen desselben Kristalls nachgewiesen werden. Es kann experimentell an α - und β -Alaunen bestätigt werden, daß die spezifische Grenzflächenenergie der Wachstumsflächen einer Kristallart sich entsprechend dem Prinzip der virtuellen Verrückungen für sehr kleine Veränderungen der Flächenlage nicht ändert. Die Wachstumsflächen entsprechen Minima der Grenzflächenenergie.

E. M. SHOEMAKER and E. C. T. CHAO (U.S. Geological Survey Menlo Park, California, and Washington, D. C.): **New Evidence for the Impact Origin of the Ries Basin, Bavaria, Germany.**

The Ries basin is a shallow nearly circular depression about 17 miles in diameter that lies between the Schwabian and Franken plateaus of southern Germany. Great masses of breccia and a system of thrust sheets associated with the Ries have been studied by German geologists for about a century. E. WERNER and OTTO STUTZER suggested the Ries was an impact crater, but the consensus of the principal investigators has been that the basin was formed by some sort of volcanic explosion.

The only direct evidence of magmatic activity at the Ries is the presence of glass in scattered patches of a breccia called **suevit**. Some of the glass has long been recognized as sintered fragments of old crystalline rocks. We have found that glasses of various composition coexist in single specimens of **suevit**. In addition, coesite, a high-pressure polymorph of SiO_2 , and lechatelierite, SiO_2 glass, occur in the sintered rocks in the **suevit**. The presence of the same phase in sintered rock fragments at Meteor Crater, Arizona, and the coexistence of glasses of different composition suggest that the glassy components of **suevit** are of impact rather than volcanic origin.

*) Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey.

H. H. STEUHL (Marburg): **Die experimentelle Anatexis eines Parabiotitgneises aus dem Schwarzwald.**

Ein regionalmetamorph aus Sedimenten hervorgegangenes Gestein, ein Parabiotitgneis des südlichen Schwarzwaldes, wurde unter isochemischen Bedingungen und einem H_2O -Druck von 2000 Atm der experimentellen Anatexis unterworfen.

Die Anatexis beginnt zwischen 670° und 680°C mit der Bildung einer Quarz-Alkalifeldspatschmelze, ab ca. 690°C wird der Plagioklas, ab ca. 700°C der Biotit fraktioniert von der Schmelze aufgenommen. Bei etwa 850°C werden alle Silikate aufgeschmolzen sein; nur Hämatit-Ilmenit und ein Ulvit-Magnetit-Magnesioferrit sind noch kristallin geblieben.

Die jeweiligen Teilschmelzen (Schmelzungen in Klammern) sind bei 690°C (14 Gew.-%) aplitgranitisch, bei 710°C (31 Gew.-%) und 730°C (47 Gew.-%) adamellitisch und schließlich bei 760°C (67 Gew.-%), 800°C (84 Gew.-%) und 850°C (94 Gew.-%) granodioritisch zusammengesetzt.

Die Zusammensetzung des kristallinen Restes ähnelt bis ca. 730°C einem quarz- und biotitreichen Tonalit, zu höheren Temperaturen hin nehmen die Silikate ab, während die Fe-, Mg-, Mn- und Ti-Oxyde immer mehr zunehmen und bei etwa 850°C allein das Restkristallin bilden.

H. STRUNZ (Berlin): **Uranfunde und Radioaktivitätsmessungen in Bayern von 1804 bis 1960.**

Referat nicht eingegangen.

ECKART WALGER (Kiel): Zur Entstehung des Calcitachats.

Bei seinen Kartierungsarbeiten im Pfälzer Bergland entdeckte O. M. REIS eine merkwürdige Art von Mandelfüllungen, die er als „Calcitachat“ in den Geognostischen Jahresheften **29/30**, 1916/17 und **31**, 1918 beschrieb. Diese Calcitachate zeigen alle Texturmerkmale, wie sie von den Chalcedonachaten bekannt sind, bestehen aber in ihrer typischsten Ausbildung aus je einem Calcit-Einkristall, dessen Spaltflächen-scharen quer durch die Achattextur hindurchsetzen. REIS nahm an, diese Calcitachate seien analog zu den Chalcedonachaten aus lagenweise abgeschiedenem Karbonatgel entstanden. Im Gegensatz zu dieser Auffassung wird anhand neuerer Beobachtungen gezeigt, daß die Calcitachate Pseudomorphosen von Calcit nach Chalcedonachat sind. Die metasomatische Verdrängung von Chalcedon durch Calcit ist eine in den rotliegenden Basalt- und Andesit-Mandelsteinen des Pfälzer Berglandes verbreitete Erscheinung. Wie die gesamte Mandelbildung ist sie wohl ebenfalls noch in der deutischen Phase des Erstarrungsablaufs vorsichgegangen.

W. WEISKIRCHNER (Tübingen): Zur Entwicklung des Hegau-Vulkanismus.

Siehe Exkursionsführer.

H. G. F. WINKLER (Marburg): Über Metamorphose und Granitgenese.

Es wird ein Überblick über die Marburger Arbeiten zur experimentellen Gesteins-metamorphose gegeben. Dabei werden vor allem behandelt (a) Temperaturen des Beginns der Metamorphose und (b) die Bedeutung anatektischer Schmelzen für die Genese von Graniten und Migmatiten.

(Der Inhalt des umfangreicheren Teils (b) wird in Geol. Rdsch. **51**, unter dem Titel „Genese von Graniten und Migmatiten auf Grund neuer Experimente“ erscheinen.)

A. ZEMANN und J. ZEMANN (Göttingen): Formel und Kristallstruktur des Teineits.

Teineit ist ein seltenes Mineral aus der Oxydationszone des Takinosawa-Ganges des Teine-Bergwerkes auf Hokkaido, Japan. Es sind tiefblaue rhombische Kriställchen; die chemische Zusammensetzung ist nach YOSIMURA (1), von dem die einzige Analyse stammt, $10 \text{ CuTeO}_4 \cdot 3 \text{ CuSO}_4 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$.

Vor kurzem haben wir (2) die röntgenkristallographischen Konstanten für dieses Mineral bestimmt und auf Grund deren Ähnlichkeit mit jenen von Chalkomenit, $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, die alte Formel für Teineit angezweifelt und die Zusammensetzung $\text{CuTeO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ vermutet. Eine nun vorliegende vollständige Strukturbestimmung bestätigt die Vermutung vollständig. Es handelt sich bei Teineit um das erste Tellurit, für welches die Atomanordnung bestimmt wurde; die TeO_3^{2-} -Gruppe ist analog wie die SeO_3^{2-} -Gruppe trigonal-pyramidal gebaut.

(1) YOSIMURA, T.: J. Fac. Sc. Ser. IV, Vol. IV. (1939), 465.

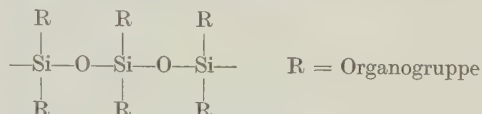
(2) ZEMANN, A. u. ZEMANN, J.: Beitr. Miner. **7**, (1960), 436.

Buchbesprechung

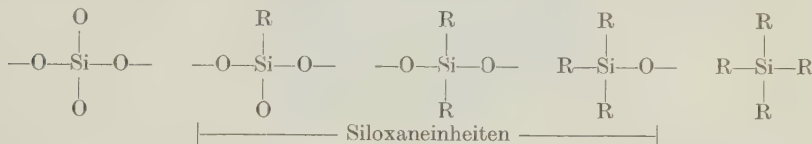
Noll, Walter,: Chemie und Technologie der Silicone. XV und 460 Seiten mit 97 Tabellen und 101 Abb. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1960. Preis DM 39.80.

Die steile Entwicklung, die die technischen Einsatzmöglichkeiten der Silicone im Laufe der vergangenen 20 Jahre erfahren haben, hat katalytisch Wissenschaft und Forschung zu einem intensiven Interesse an dieser bemerkenswerten Stoffgruppe angeregt. In dieser Situation ist es nicht verwunderlich, daß auch Mineralogen den Fortschritt auf dem Gebiet der Silicone mit Aufmerksamkeit verfolgen. Es ist plausibel, daß dies wesentlich auf die strukturellen Beziehungen zwischen den polymeren Organosiloxanen und den Silikaten zurückzuführen ist.

Nach NOLL sind Silicone polymere Verbindungen, in denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft und die nicht durch Sauerstoff gebundenen Valenzen des Siliciums durch mindestens eine Organogruppe abgesättigt sind. Typen des einfachen linearpolymeren Silicons — oder wissenschaftlich richtiger: „Organopolysiloxans“ — werden durch folgende Strukturformel dargestellt:



Man erkennt leicht, daß die Silicone strukturellchemisch eine Mittelstellung zwischen Silikaten und organischen Polymeren einnehmen. Schematisch findet diese Relation in einer Reihe ihren Ausdruck, an deren Anfang die nur aus Si und O, an deren Ende die nur aus Si und Kohlenwasserstoff-Resten gebildeten Gruppierungen stehen:



Ähnlich wie bei den Anionen der Silikate spielt in der Chemie der Organopolysiloxane das eigentliche Siloxangerüst eine entscheidende Rolle, indem auch die Siloxan-konfiguration bestimmte Bauverbände mit Perseveranz immer wieder konstruiert. Solche charakteristischen Strukturformen in Silikatanionen und in den Molekülen der Organopolysiloxane sind Insel, Gruppe, Ring, Netz.

Es gibt aber noch weitere Erscheinungen in der Chemie der Silicone, die für den Kristallographen und Mineralogen interessant sind. U. a. seien hier Atomabstände, Valenzwinkel und Bindungscharakter erwähnt. In den Silikaten weisen beispielsweise die Si—O-Abstände stärkere Schwankungen auf, wobei sich ein Mittelwert von 1,60 Å ergibt. Demgegenüber bleibt in den Organosiloxanen der Si—O-Abstand bemerkenswert konstant (= 1,64 Å). Auf Grund der Atomabstände und der Valenzwinkel kann angenommen werden, daß der Bindungscharakter in Organosiloxanen und Silikaten durchaus analog ist und dem kovalent-polaren Resonanztyp entspricht. Si—O-Doppelbindungsteile scheinen dabei nach PAULING eine gewisse Rolle zu spielen. Eine Synthese vom Ionenkugelmolekülmodell und Atomkalottenmodell stößt wegen des mesomeren Charakters der Siloxanbindung auf größte Schwierigkeiten. Auch die Deutung des Valenzwinkels Si—O—Si, der nicht wesentlich unter 130° gestaucht wird, gelingt nicht eindeutig auf Grund des Bindungscharakters.

Schließlich dürfen wir die Anwendung der Silicone nicht vergessen: Silicone als Flotationsreagenzien, orientierte Abscheidung von Siliconen, Anwendungen in der Keramik usw.

Bei der Rezension eines so aktuellen Werkes in einer mineralogischen Zeitschrift darf der Hinweis nicht fehlen, daß der Autor selbst von Hause aus Mineraloge ist. WALTER NOLL promovierte 1930 an der Universität Jena unter GOTTLÖB LINCK mit einer Arbeit über die Sorption des Kaliums in tonigen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Bildung des Kaliglimmers bei der Metamorphose. Von 1932 bis 1937 war NOLL als Mineraloge an der Technischen Hochschule in Hannover tätig, wo er sich im Jahre 1934 mit einer Abhandlung über die Geochemie des Strontiums habilitierte. Eine ganze Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen NOLL's befaßt sich mit der Hydrothermal-synthese verschiedener Mineralarten (Tonmineralien, Muskovit u. a.). Die Röllchen-natur von Chrysotilasbest wurde zuerst von NOLL (zusammen mit HEINRICH KIRCHER) elektronenmikroskopisch nachgewiesen.

Seit 1937 ist Prof. NOLL wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen. Dort hat sich — nach Beendigung des zweiten Weltkrieges — sein Interesse den Siliconen zugewandt. Diese Entwicklung wird durch 3 wichtige Vorträge gekennzeichnet, die Prof. NOLL bei Tagungen der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft gehalten hat: Im Jahre 1947 sprach er in Bonn über hochpolymere Siliciumverbindungen, insbesondere mit Si—O-Bindungen, und ihre Beziehungen zu den Silikaten, wobei u. a. auch auf das Problem der Doppelbindung Si=O eingegangen wurde. Ein zweiter Vortrag (Aachen 1955) hatte das Thema: „Charakteristika der Siloxanbindung in Silikatanionen und Siliconmolekülen“. In diesem Vortrag wurden u. a. Fragen des Bindungscharakters und der Valenzwinkelung behandelt. Der dritte Vortrag vor der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft bei der Jahresversammlung in Hamburg 1958 befaßte sich mit dem Verhalten von Silanolgruppen in Silicium-Sauerstoff-Netzwerken. (Organosilane enthalten Si—OH-Bindungen und sind — bedingt durch Wasserstoffbrückenbindung — stark assoziiert).

Es wäre zu begrüßen, wenn — von mineralogischer Seite aus — die Bedeutung solcher wichtiger Kontakte zwischen Silicon- und Silikat-Forschung für die Mineralogie erkannt und anerkannt werden möchte.

W. KLEBER



Abb. 9a

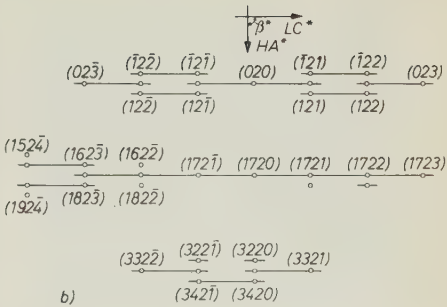


Abb. 9b

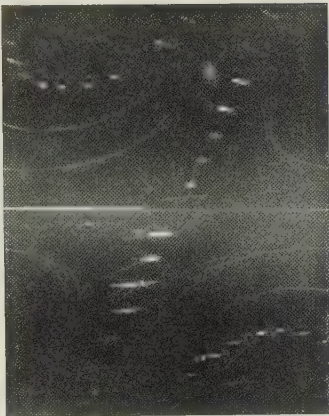


Abb. 9c

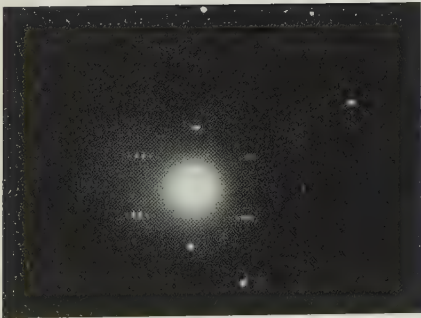


Abb. 10a

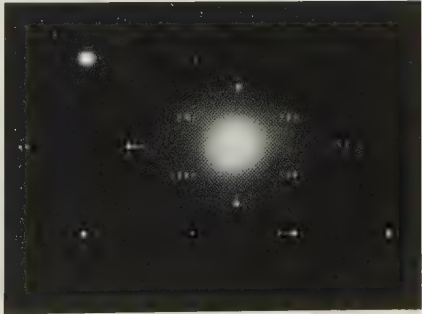


Abb. 10b

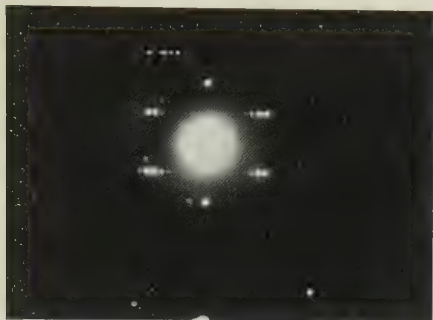


Abb. 11a



Abb. 11b

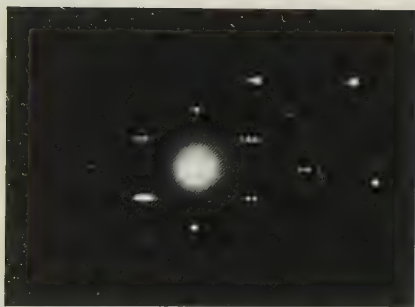


Abb. 11c

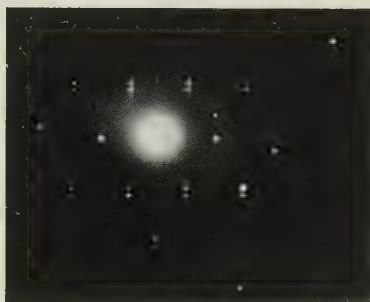


Abb. 12

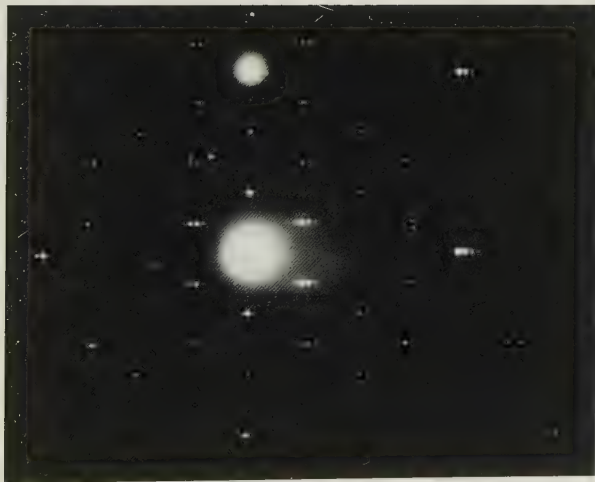


Abb. 13

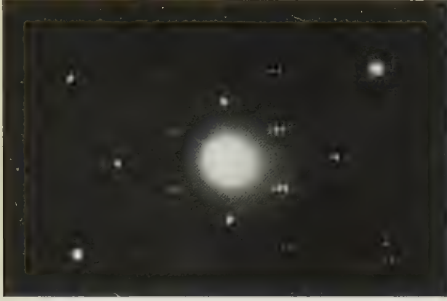


Abb. 14



Abb. 15a



Abb. 15b

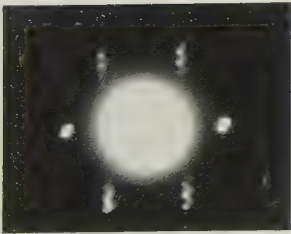


Abb. 16

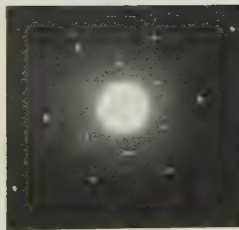


Abb. 17a

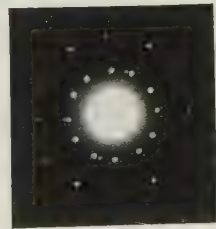


Abb. 17b

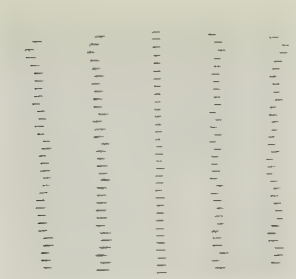


Abb. 50a

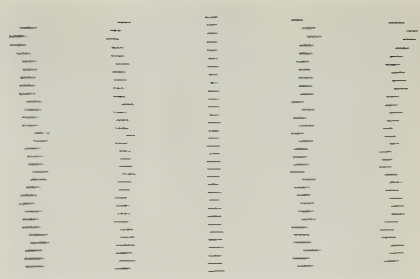


Abb. 50b

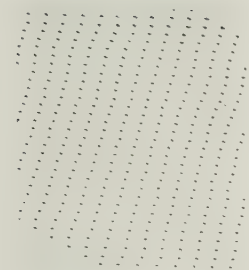


Abb. 50c



Abb. 51a

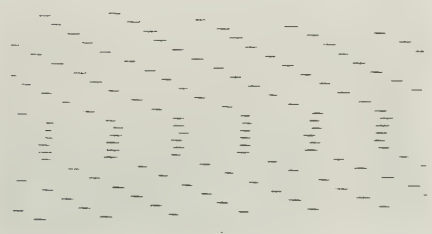


Abb. 51b



Abb. 51c

G. KUNZE: Antigorit, Strukturtheoret. Grundlagen und ihre praktische Bedeutung etc.

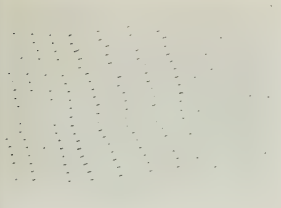


Abb. 52

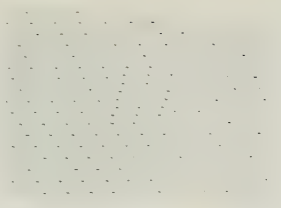


Abb. 53a

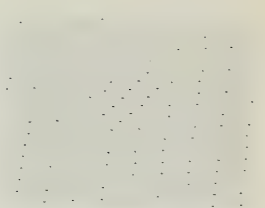


Abb. 53b

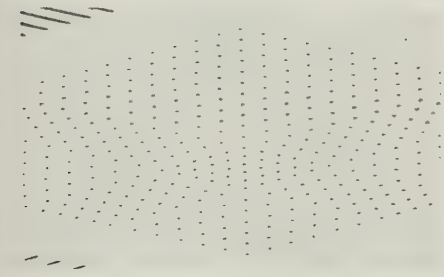


Abb. 54a

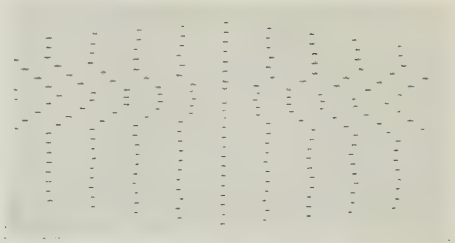


Abb. 54b

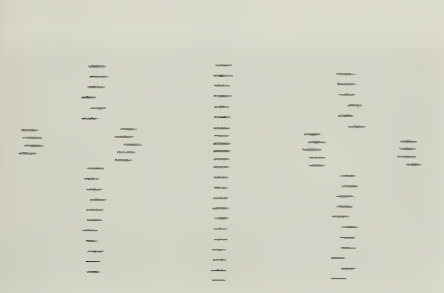


Abb. 54c

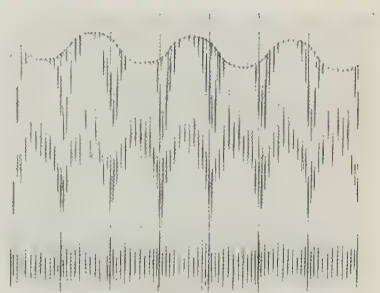


Abb. 55a

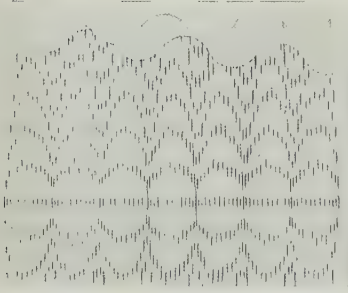


Abb. 55b

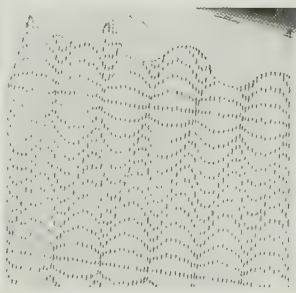


Abb. 55c

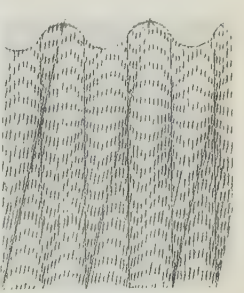


Abb. 55d

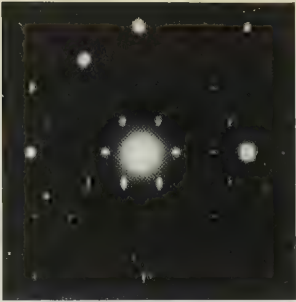
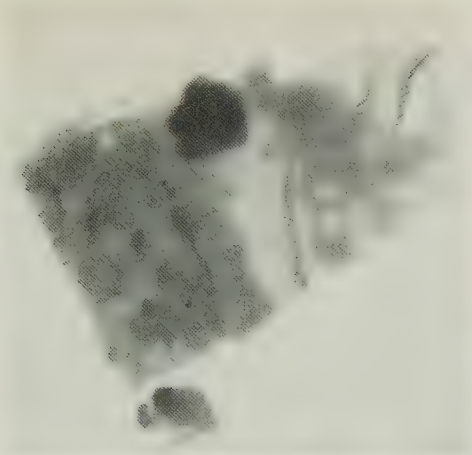


Abb. 56 b

Abb. 56 a

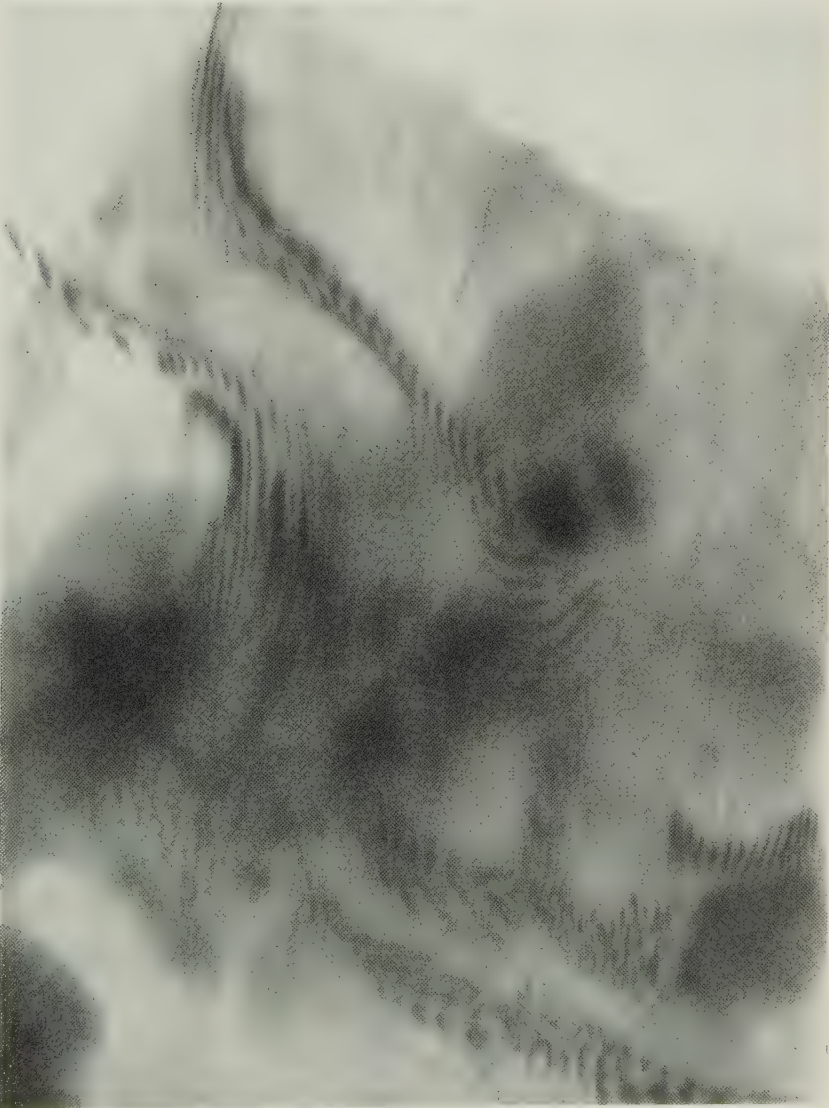


Abb.
56 c

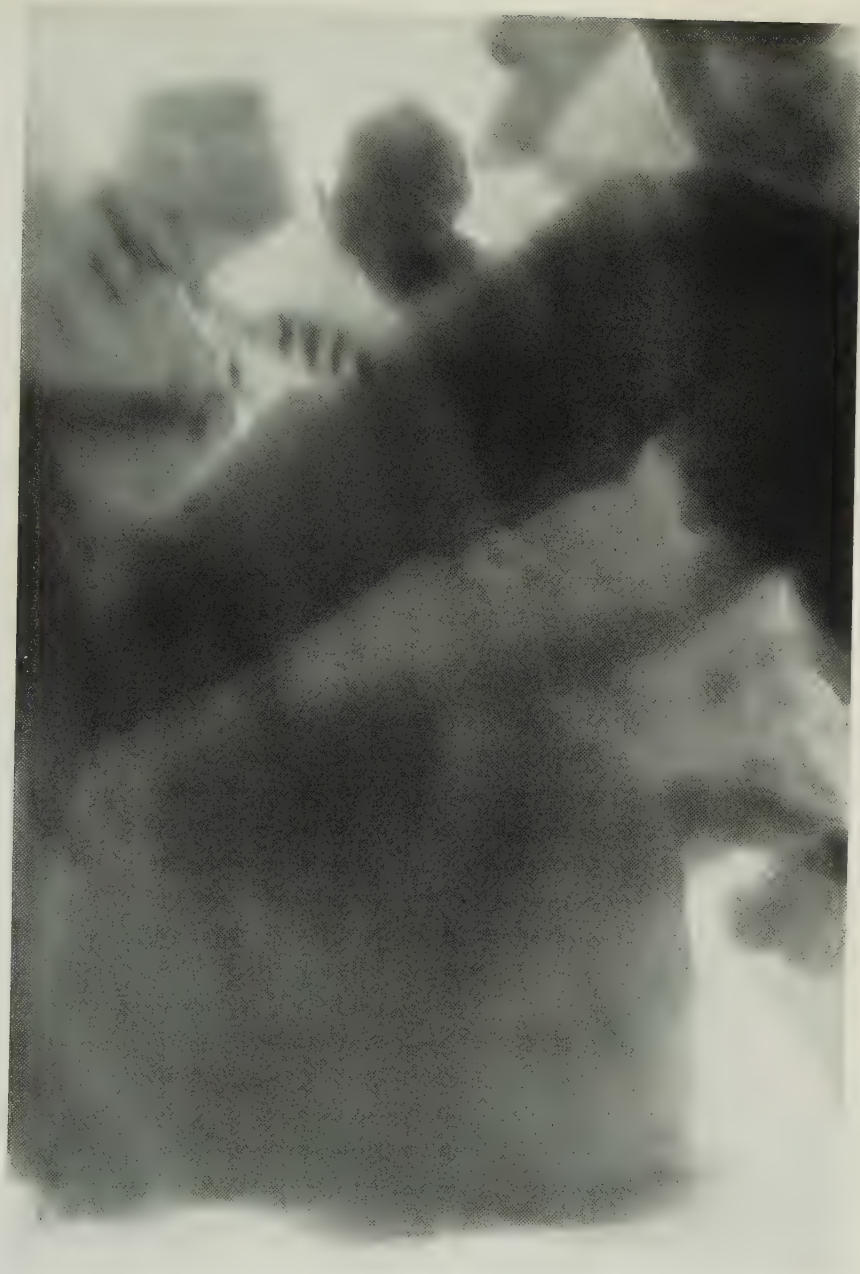


Abb. 57

G. KUNZE: Antigorit, Strukturtheoret. Grundlagen und ihre praktische Bedeutung etc.

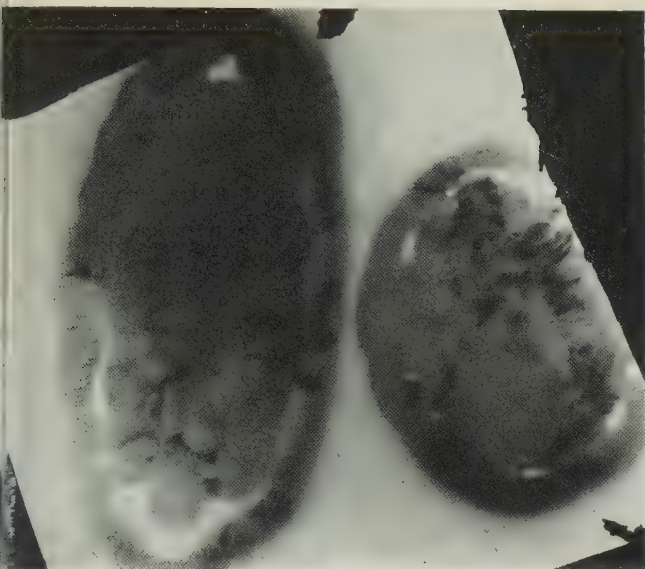


Abb. 58 a



Abb. 58 b

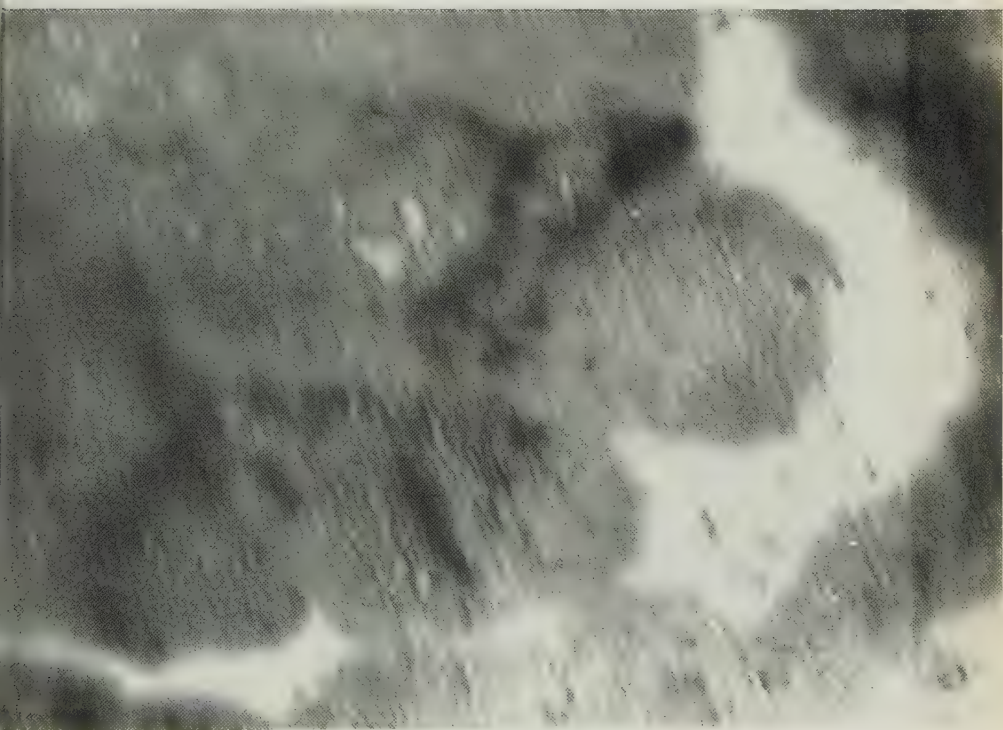


Abb. 58 c

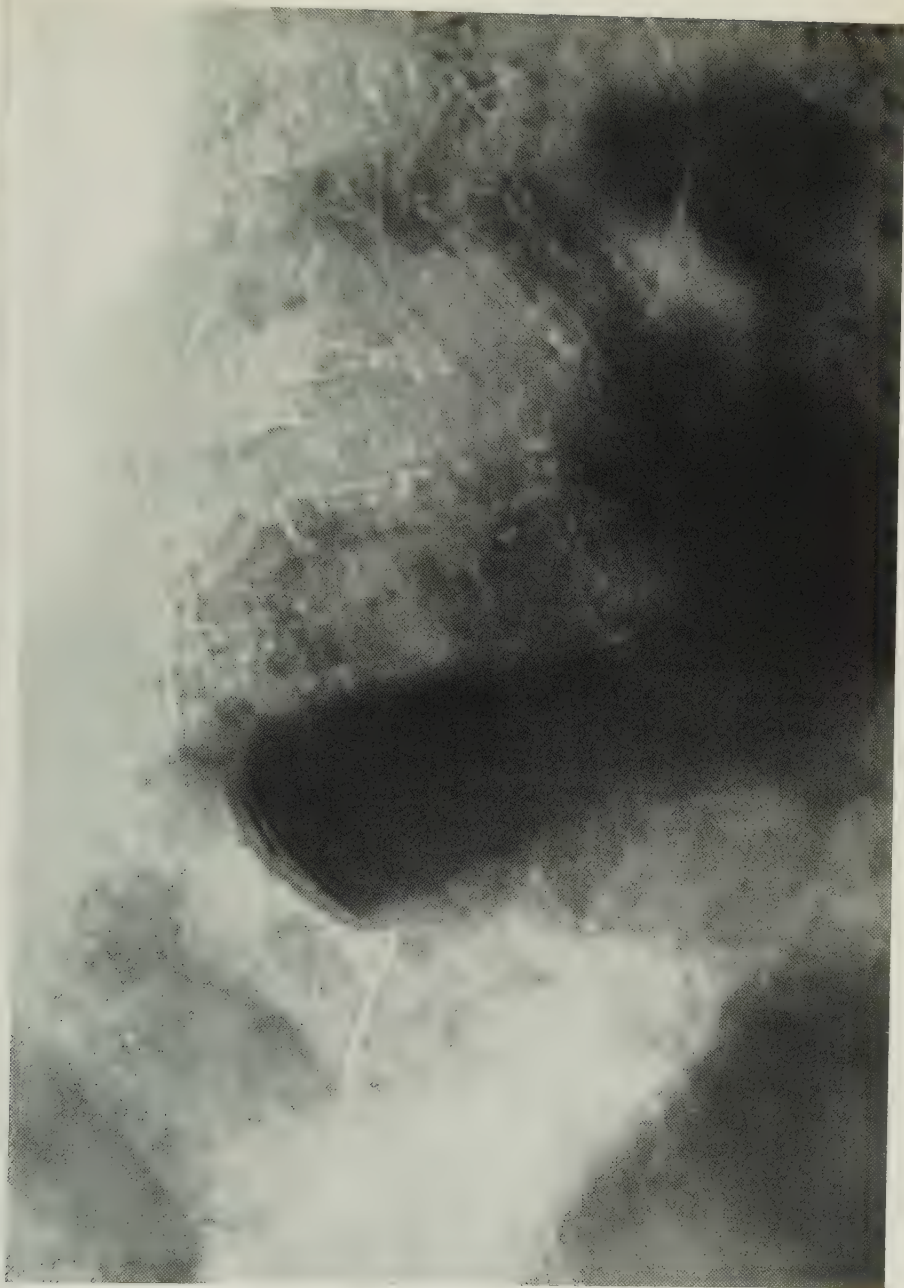


Abb. 59

G. KUNZE: Antigorit, Strukturtheoret. Grundlagen und ihre praktische Bedeutung etc.



Abb. 60a



Abb. 60b

G. KUNZE: Antigorit, Strukturtheoret. Grundlagen und ihre praktische Bedeutung etc.

Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen

mit drei Hilfstafeln: Morphologische Kennzeichen, Chemische Kennzeichen,
Mikroskopisch-optische Kennzeichen von

Prof. Dr. H. v. Philipsborn

Kustos am Museum des Mineralogisch-Petrolog. Instituts der
Universität Bonn

XXVII, 244 Seiten, Format 26,5 × 19 cm. — Mit 289 Kristallbildern auf
10 Tafeln und 1 Textabbildung - 1953 - In Leinen gebunden DM 17.—

Alle modernen Ansprüche, die an ein solches Buch gestellt werden müssen, erfüllt dieses Werk von H. v. Philipsborn, 1929–1945 Inhaber des Lehrstuhls für Mineralogie der Bergakademie Freiberg. Die Gliederung erfolgte sehr zweckmäßig in die Haupttafeln und in 3 Hilfstafeln.

Eine ausführliche Anleitung, geschrieben aus den reichen Erfahrungen des Verfassers in Bestimmungsübungen, wird es auch dem zunächst Ungeübten ermöglichen, mit Hilfe der Tabellen ein sicherer Mineralbestimmer zu werden. Die vor den Haupttafeln angefügte „Terminologie in 5 Sprachen“ will dem, der die deutsche Sprache nicht beherrscht und die Tafeln zur Hand nimmt, gute Dienste leisten.

Das v. Philipsborn'sche Werk dürfte nicht nur für die Ausbildung der Mineralogen und Geologen, der Berg- und Hüttenleute von großem Wert sein, sondern sich auch in der Hand des Praktikers als ein gern benutztes zuverlässiges Nachschlagewerk bewähren.

Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsübersicht und Textproben wird auf Wunsch gerne kostenlos abgegeben.

GENETISCHE LAGERSTÄTTENGLIEDERUNG AUF GEOTEKTONISCHER GRUNDLAGE

von Prof. Dr. Hans Schneiderhöhn, Freiburg i. Br.

Mit 5 Abbildungen im Text und auf 1 Beilage sowie 4 Texttabellen

43 Seiten, Format 15 × 23 cm. Geheftet DM 6.—

(Sonderdruck aus Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte 1952, Heft 2/3)

In einer mehrstündigen Vorlesung in der Fachgruppe für Mineralogie und Geologie des Naturwissenschaftlichen Vereins für Kärnten in Klagenfurt am 3. 11. 51 hat Prof. Schneiderhöhn vor einem großen Kreis von österreichischen und italienischen Wissenschaftlern und Bergleuten eine neue genetische Lagerstättengliederung auf geotektonischer Grundlage vorgetragen. Eine längere, fruchtbare Diskussion hat sich daran angeschlossen, die zum Teil auch bei gemeinsamen Befahrungen verschiedener Lagerstätten fortgesetzt wurde. Es ergaben sich dabei zahlreiche weitere Argumente zugunsten der neuen Hypothese.

Die Ausführungen Prof. Schneiderhöhns sind in der oben angezeigten Schrift zum Abdruck gelangt, in der auch die von den Diskussionsrednern gemachten Äußerungen mit verwertet wurden. Die Darlegungen Prof. Schneiderhöhns fanden bei der Zusammenkunft in Klagenfurt eine äußerst günstige Aufnahme.

Mineralogen, Geologen, Lagerstättenforscher und Bergleute werden die Broschüre mit lebhaftem Interesse studieren.

Neuerscheinung 1961

Gesteins- und Lagerstättenbildung im Wandel der wissenschaftlichen Anschauung

von Dr.-Ing. Walther Fischer

Erscheint in 8 Lieferungen.

Preis je Lieferung DM 10.60. Bei Gesamtbezug der 8 Lieferungen je DM 9.60.

Gesamtwerk in Leinen geb. DM 84.—, Leinen-Einbanddecke DM 3.20.

Insgesamt VIII, 592 Seiten, 12 Tafeln, 12 Abb., 36 Tab. im Text und auf 4 Beilagen.

Format: 16 x 24 cm.

Seit AGRICOLA war es das Bestreben der Mineralogie, die Entstehung der Erdkruste zu deuten. Ausgehend und aufbauend auf den Erfahrungen des Bergmanns konnte in vier Jahrhunderten nicht nur unsere allgemeine Erkenntnis gewaltig gefördert, sondern der Menschheit auch die Nutzung der mineralischen Bodenschätze erheblich erleichtert werden. Die Deutung der Gesteins- und Lagerstättenbildung fordert das Zusammenwirken aller Einzeldisziplinen, nicht zuletzt der Geologie und Geophysik.

Um die Geschichte einer Wissenschaft zu schreiben und noch den Stand der heutigen Forschung darzustellen, bedarf es neben umfassenden historischen Kenntnissen noch eines grundlegenden Wissens der heutigen Probleme. Der Versuch, das früher Angenommene und unsere heutigen Erkenntnisse darzulegen, ist dem Verfasser, ehem. Direktor des Staatl. Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden, geglückt. Es ist spannend zu lesen, wie Ansicht auf Ansicht prallte und wie sich nach vielen Jahren eine einheitliche Lehrmeinung bildete. Kaum meinte man, ein Problem gelöst zu haben, so wurde oft durch neue Funde und Ergebnisse diese Auffassung schon wieder umgestoßen oder eine ältere wieder zur Geltung gebracht. Nicht selten sind die neuesten, durch modernste Untersuchungen gestützten Auffassungen vergessene, frühere Deutungen. So wird dieses Buch für den Wissenschaftler eine einmalige Zusammenfassung der Entwicklung der Petrographie und Lagerstättenkunde darstellen. Der junge Fachkollege wird aber nicht nur den historischen Teil, sondern gleichfalls die fachgerechte Zusammenstellung unseres heutigen Wissensstandes schätzen, wie er es in einem anderen deutschsprachigen Werk nicht finden wird. Alle geologisch-lagerstättenkundlich Interessierten — Lehrende und Lernende — werden dieses Buch sicher mit großem Interesse lesen.

Ein ausführlicher Prospekt steht gerne zur Verfügung

Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale

Teil 1: Bestimmungstabellen

Von Dr.-Ing. W. Ehrenreich Tröger

ord. Professor für Mineralogie, Gesteins- und Lagerstättenkunde
an der Universität Freiburg i. Br.

3. Auflage der „Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale“
*17 Tabellen, 90 Diagramme, 258 Figuren, 16 Stereogramme im Text und auf 2 Beilagen, 10 Nomogramme, XI, 147 Seiten, Format: 16,5 x 25 cm. — 1959
In Leinen gebunden 27.80 DM*

Die gute Beurteilung der „Tabellen“ in Fachkreisen erforderte seit 1952 schon die 3. Auflage. Die optischen und chemischen Daten sowie das Vorkommen der Minerale werden hier mit größtmöglicher Genauigkeit aufgeführt.

Das Buch ist für alle optischen Untersuchungen praktisch unentbehrlich.